

SÉRIE A, N° 1420
N° D'ORDRE :
2285

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Maximilien GRUNFELD

LICENCIÉ ÈS SCIENCES PHYSIQUES

1^{re} THÈSE. — ABSORPTION DANS L'ULTRAVIOLET ET RÉACTIVITÉ
CHIMIQUE DE CERTAINES CLASSES DE COMPOSÉS
ORGANIQUES.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 7 juillet 1933 devant la Commission d'examen

MM. A. COTTON.....	<i>Président.</i>
E. BLAISE.....	} <i>Examineurs.</i>
M ^{me} RAMART-LUCAS ...	

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE
120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1933



SÉRIE A, N° 1420

N° D'ORDRE :

2285

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Maximilien GRUNFELD

LICENCIÉ ÈS SCIENCES PHYSIQUES

1^{re} THÈSE. — ABSORPTION DANS L'ULTRAVIOLET ET RÉACTIVITÉ
CHIMIQUE DE CERTAINES CLASSES DE COMPOSÉS
ORGANIQUES.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le juillet 1933 devant la Commission d'examen

MM. A. COTTON..... *Président.*

E. BLAISE..... } *Examineurs.*

M^{me} RAMART-LUCAS ... }

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1933

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

Doyen..... G. MAURAIN, *Professeur*, Physique du globe.

Doyen honoraire.... M. MOLLIARD.

Profess. honoraires.. { H. LE CHATELIER. EMILE PICARD.
H. LEBESGUE. RÉMY PERRIER.
A. FERNBACH. LÉON BRILLOUIN.
A. LEDUC. A. DEREIMS.

E. GOURSAT.....	Analyse supérieure et algèbre supér.
P. JANET.....	Electrotechnique générale.
F. WALLERANT...	Minéralogie.
P. PAINLEVÉ.....	Mécanique anal. et mécanique céleste.
M. CAULLERY.....	Zoologie (Evolution des êtres organisés)
ÉMILE BOREL.....	Calcul des probabilités et phys. mathém.
H. ABRAHAM.....	Physique.
M. MOLLIARD.....	Physiologie végétale.
E. CARTAN.....	Géométrie supérieure.
GABRIEL BERTRAND	Chimie biologique.
JEAN PERRIN.....	Chimie physique.
L. LAPICQUE.....	Physiologie générale.
M ^{me} P. CURIE.....	Physique générale et radioactivité.
G. URBAIN.....	Chimie générale.
L. MARCHIS.....	Aviation.
E. VESSIOT.....	Théorie des fonct. et théorie des transf.
A. COTTON.....	Physique générale.
J. DRACH.....	Application de l'analyse à la géométrie.
CHARLES FABRY.....	Physique.
R. LESPIEAU.....	Théories chimiques.
P. PORTIER.....	Physiologie comparée.
CHARLES PEREZ.....	Zoologie.
E. BLAISE.....	Chimie organique.
P.-A. DANGEARD..	Botanique.
LÉON BERTRAND.....	Géolog. structurale et géolog. appliquée.
E. RABAUD.....	Biologie expérimentale.
G. JULIA.....	Calcul différentiel et calcul intégral.
PAUL MONTEL.....	Mécanique rationnelle.
V. AUGER.....	Chimie appliquée.
P. WINTREBERT..	Anatomie et histologie comparées.
O. DUBOSQ.....	Biologie maritime.
EUGÈNE BLOCH.....	Physique théorique et phys. céleste.
L. LUTAUD.....	Géogr. physique et géol. dynamique.
HENRI VILLAT.....	Mécanique des fluides et applications.
CH. JACOB.....	Géologie.
P. PASCAL.....	Chimie minérale
E. ESCLANGON..	Astronomie.
H. BENARD.....	Mécanique expérimentale des fluides.
C. MAUGUIN.....	Minéralogie.
L. BLARINGHEM..	Botanique.
A. GUILLIERMOND.	Botanique (P. C. N.).
A. DENJOY.....	Mathématiques générales.
A. DUFOUR.....	Physique (P. C. N.).
H. BEGHIN.....	Mécanique physique et expérimentale.
De BROGLIE.....	Théories physiques.
G. RIBAUD.....	Hautes températures.

Professeurs



E. PÉCHARD.....	Chimie (Ens. P. C. N.)	FOCH.....	Méc. exp. des fluides.
A. GUILLET.....	Physique.	PAUTHENIER.....	Physique (P. C. N.).
M. GUICHARD.....	Chimie minérale.	VILLEY.....	Méc. phys. et expér.
A. MICHEL-LEVY.....	Pétrographie.	LABROUSTE.....	Physique du Globe.
H. MOUTON.....	Chimie physique.	FREUNDLER.....	Chimie (P. C. N.).
L. DUNOYER.....	Optique appliquée.	PRENANT.....	Zoologie.
M. JAVILLIER.....	Chimie biologique.	P. JOB.....	Chimie générale.
ROBERT-LEVY.....	Zoologie.	CHRETIEN.....	Optique appliquée.
A. DEBIERNE.....	Radioactivité.	G. BOHN.....	Zoologie (P. C. N.).
E. DARMOIS.....	Physique.	R. COMBES.....	Sc. Natur. (P. C. N.).
G. BRUHAT.....	Physique.	GARNIER.....	Mécan. Rationnelle.
F. PICARD.....	Zool. (Ev. êtres org.)	PERES.....	Mécan. des fluides.
L. JOLEAUD.....	Paléontologie.	LAUGIER.....	Physiologie générale.
M. FRECHET....	Calcul des probab. et phys. math.	TOUSSAINT.....	Techn. aéronautique.
M ^{me} RAMART-LUCAS	Chimie organ.	HACKSPILL.....	Chimie (P. C. N.).
		M. CURIE.....	Physique (P. C. N.).

Secrétaire..... A. PACAUD
Secrétaire honoraire... D. TOMBECK

A MON CHER MAITRE

MADAME P. RAMART-LUCAS

Professeur à la Sorbonne.

*Hommage de ma respectueuse
et profonde reconnaissance.*



Digitized by the Internet Archive
in 2026

A LA MÉMOIRE DE MON PÈRE

A MA MÈRE

A MES SŒURS

En témoignage d'affection.

ABSORPTION DANS L'ULTRAVIOLET ET RÉACTIVITÉ CHIMIQUE DE CERTAINES CLASSES DE COMPOSÉS ORGANIQUES

Par MAXIMILIEN GRUNFELD
Licencié ès sciences physiques.

INTRODUCTION

Depuis 1912, époque à laquelle M. V. Henri et ses collaborateurs publièrent les résultats de leurs recherches sur l'absorption des alcools, des acides, des éthers-sels et des amines aliphatiques saturés, on admettait assez généralement que le poids moléculaire exerce une influence sur l'absorption des molécules dans l'ultraviolet moyen.

Ayant en 1912 mesuré l'absorption de quelques alcools, acides et éthers-sels aliphatiques saturés (les alcools méthylique à *n*-butylique, les acides formique à *n*-butyrique et les acétates de méthyle jusqu'à butyle) ces savants concluent que « l'absorption augmente lorsque la molécule devient plus complexe » ⁽¹⁾.

Ces conclusions furent par la suite énoncées à nouveau sous des formes un peu différentes ⁽²⁾.

L'étude de l'absorption de quelques amines saturées con-

(1) J. BIELECKI, V. HENRI, *C. R. Ac. Sc.*, 155 (1912), 456.

(2) J. BIELECKI, V. HENRI, *Ber. d. chem. Gesells.*, 46 (1913), 1315 et suivantes ; *C. R. Ac. Sc.*, 156 (1913), 550.

duit ces mêmes auteurs à considérer que pour les amines de formule générale $C^nH^{2n} + ^1NH^2$ ($n = 1, 2, 3$), l'absorption augmente également avec la valeur de n . Toutefois, comme dans ce cas la variation d'absorption entre deux termes consécutifs est faible, ils pensent⁽¹⁾ que cela est dû à ce que « la part d'absorption qu'apporte le groupe NH^2 est très grande, et qu'elle masque l'absorption due au radical alcoyle ».

Observons pourtant que les amines sont plus transparentes que les acides.

Enfin en 1919, M. V. Henri énonçait les lois suivantes⁽²⁾ :

« 1^o Lorsqu'on passe d'un acide $C^nH^{2n} + ^1COOH$ à l'acide d'ordre supérieur $C^nH^{2n} + ^1.CH^2.COOH$, la courbe d'absorption se déplace vers le rouge, la différence des fréquences pour la même absorption étant égale à $\Delta\nu = 20.10^{12}$.

2^o L'absorption ultraviolette d'un éther de formule $C^nH^{2n} + ^1.COOC^pH^{2p} + ^1$ diffère excessivement peu de l'absorption de l'acide correspondant $C^nH^{2n} + ^1.COOH$ ».

On pouvait s'étonner qu'un groupe CH^2 faisant partie d'une chaîne d'un acide ou d'un alcool exerce une influence sur la couleur de ces corps et que cette influence cesse pour les éthers-sels.

Pourtant dès 1913, Hantzsch et Scharf⁽³⁾, effectuant des mesures qualitatives sur l'absorption de quelques acides gras et leurs dérivés, observent que l'acide formique est l'acide le plus absorbant parmi ceux qu'ils ont examiné, et que l'acide laurique absorbe à peine plus fortement que les homologues inférieurs (et toujours moins que l'acide formique). Toutefois ils ne formulent pas de conclusion.

Dans les travaux de Ley et ses collaborateurs, entre autres Ley et Pfeiffer⁽⁴⁾ sur les amines aromatiques et Ley et

⁽¹⁾ J. BIELECKI, V. HENRI, *C. R. Ac. Sc.*, **156** (1913), 1860.

⁽²⁾ V. HENRI, *Etude de Photochimie*, Gauthier-Villars, Paris (1919), pp. 93 et suivantes.

⁽³⁾ HANTZSCH, SCHARF, *Ber. d. chem. Gesells.*, **46** (1913), 3570.

⁽⁴⁾ *Ber. d. chem. Gesells.*, **54** (1921), 363.

Arends ⁽¹⁾ sur les amino-acides, on voit, en examinant les résultats de leurs déterminations que la position des bandes ne varie pas de façon appréciable à partir du deuxième terme quand on monte dans la série (l'examen des courbes de la glycine, de l' α -alanine, de l'acide α -aminobutyrique et de l'acide α -aminoisobutyrique, données par ces auteurs, montre qu'à l'exception de la glycine, les autres amino-acides ont des courbes pratiquement superposables).

Pourtant nous n'avons trouvé aucune recherche systématique ayant pour objet l'étude de l'absorption dans les séries homologues. Nous avons cru utile d'entreprendre une telle étude du fait que d'autres travaux entrepris au laboratoire de Mme Ramart-Lucas sur les *relations entre la structure des molécules et leur absorption dans l'ultraviolet* nécessitaient une mise au point au préalable de cette question.

Toute molécule organique peut être considérée comme formée d'une chaîne carbonée sur laquelle se trouvent fixés les groupes fonctionnels. Il est aisé de comprendre qu'une étude des relations entre la structure des molécules et leur absorption exige la connaissance de l'influence exercée par cette chaîne carbonée sur la couleur des molécules.

Etant donné que les hydrocarbures saturés sont transparents jusqu'à $\lambda \geq 1900 \text{ \AA}$, du point de vue logique on s'explique assez difficilement que l'allongement de la chaîne dans une série telle que $A.(CH_2)^n.CH_3$ provoque une modification régulière de l'absorption.

Nous avons tout d'abord entrepris l'étude de quelques séries homologues de composés possédant un seul groupe fonctionnel : acide, amine, nitrile.

Cette recherche présentait une difficulté sérieuse du fait que ces substances sont pour la plupart liquides à la température ordinaire et par suite difficiles à purifier. D'autre part les acides, nitriles, amines, saturés aliphatiques n'ont d'ab-

(1) *Ber. d. chem. Gesells.*, 61 (1928), 212.

sorption définie que pour des radiations plus petites que $2600 \text{ \AA}$, en sorte que des traces d'impuretés absorbantes peuvent modifier le spectre de ces corps.

C'est ainsi qu'il nous a été impossible d'obtenir à l'état de pureté optique (en dehors de l'acide laurique, qui peut être purifié par cristallisations répétées) les acides homologues de l'acide acétique, fournis par le commerce.

Nous avons du, pour obtenir ces acides à l'état pur, réaliser leur synthèse. L'étude spectrale des acides ainsi obtenus nous a permis de constater qu'à partir du troisième terme les acides gras saturés à chaîne normale ont sensiblement la même absorption, en sorte que les groupes CH_2 peuvent être regardés comme transparents dans l'ultraviolet au moins jusqu'à $2000 \text{ \AA}$.

Nous avons vérifié également cette transparence dans le cas des amines aliphatiques. Par la suite, de nombreux autres travaux sont venus confirmer l'exactitude de ce point de vue, en sorte que l'on peut considérer que dans une série homologue à chaîne normale, ne contenant qu'un groupe fonctionnel, le poids moléculaire n'intervient sensiblement pas dans l'absorption ⁽¹⁾ (le premier terme étant aberrant).

Cet énoncé permettait de faire abstraction dans l'interprétation des mesures spectrales du nombre des groupements CH_2 et en particulier dans l'étude des substances possédant deux chromophores, par exemple $\text{A} \cdot (\text{CH}_2)_n \cdot \text{B}$, de ne tenir compte que de la couleur introduite par les chromophores A et B.

Comme suite à ce travail nous avons été amenés à reprendre l'étude des diacides $\text{CO}_2\text{H} \cdot (\text{CH}_2)_n \cdot \text{CO}_2\text{H}$ ⁽²⁾. Ce travail avait été effectué pour les premiers termes sur des produits

⁽¹⁾ Mme RAMART-LUCAS, Mlle BIQUARD, M. GRUNFELD, *C. R. Ac. Sc.*, **190** (1930), 1196; Mme RAMART-LUCAS, *Bull. Soc. Chim* [4], **51** (1932), 289.

⁽²⁾ Mme RAMART-LUCAS, M. SALMON-LEGAGNEUR, *C.R. Ac. Sc.*, **189**, (1929), 915.

commerciaux et avant que les relations entre l'absorption et l'homologie aient été établies. A la demande de Mme Ramart nous avons entrepris la synthèse de quelques-uns de ces diacides, afin d'en étudier l'absorption. Les acides pimélique et azélaïque, ainsi que le sébacate de méthyle se sont trouvés plus transparents que les substances correspondantes, étudiées antérieurement. Pourtant le phénomène paraît rester le même, c'est-à-dire que les courbes d'absorption des diacides aliphatiques ne se déplacent pas régulièrement dans un même sens à mesure que les fonctions s'éloignent sur la chaîne carbonée et il semble qu'il y ait une alternance suivant la valeur de n .

Enfin nous avons mesuré l'absorption de quelques substances, acides, amides, possédant un carbone entièrement substitué au voisinage de la fonction:

On sait que de façon générale les caractères chimiques des groupes fonctionnels sont modifiés par la présence des groupes substitués en α . Souvent l'activité du groupe fonctionnel diminue par cette substitution, à tel point que certaines réactions, considérées comme caractéristiques de la fonction, ne se font plus. Ceci peut être illustré d'une façon significative par le fait que les acétones hexasubstituées ne donnent ni semicarbazones, ni oximes.

Il nous semblait légitime de prévoir que les absorptions de ces composés seraient différentes de celles des composés ne possédant pas de substituants en α .

Enfin inspirés par les prévisions de Mme Ramart en ce qui regarde le parallélisme entre la couleur et la réactivité chimique, nous avons mesuré les vitesses de réaction de quelques amines et de quelques éthers-sels.

D'après ces prévisions ⁽¹⁾, tous les termes d'une même série telle que $A.CH^2.CH^2.R$ ou bien $A.CH.(CH^2.CH^2.R)^2$

⁽¹⁾ MME RAMART-LUCAS, *C. R. Ac. Sc.*, 194 (1932), 726; *Bull. Soc. Chim.* [4], 51 (1932), 289.

où le chromophore introduit une même couleur et par suite possède un même état interne, doivent avoir, en ce qui regarde le groupement A, même réactivité, s'exprimant par d'égales vitesses de réaction et d'égales énergies de réaction.

On connaît déjà un certain nombre de déterminations de vitesses de réaction. Les réactions les plus étudiées de ce point de vue ont été l'éthérification des acides, la saponification des éthers-sels et des amides. Parmi les premiers savants qui ont poursuivi ces études, Menshutkin ⁽¹⁾, étudiant la vitesse d'éthérification de l'acide acétique par les alcools saturés aliphatiques (de C = 1 à 4, de l'alcool octylique et cétylique) constate la même réactivité de tous les alcools normaux saturés aliphatiques, à partir du deuxième terme.

Sudborough et Gittins ⁽²⁾ ont mesuré les vitesses d'éthérification par l'alcool méthylique, des acides aliphatiques depuis l'acide formique jusqu'à l'acide stéarique. Ces savants ont trouvé que, à partir de l'acide butyrique, tous les acides homologues supérieurs ont la même réactivité.

Récemment, M. Calvet ⁽³⁾ a mesuré les vitesses et chaleurs de saponification des amides. Il observe que « à une même température, la vitesse diminue rapidement en passant de la formamide à l'acétamide, et beaucoup moins pour les autres homologues. A partir du quatrième terme elle reste à peu près constante. Les chaleurs de saponification des amides de la série grasse diminuent légèrement à mesure que le poids moléculaire s'élève ».

Nous avons étudié d'une part la vitesse de condensation d'éthers-sels avec un certain nombre d'amines, afin de connaître le comportement de ces amines quand on les condense avec un même éther-sel ⁽⁴⁾, et l'influence du solvant sur la

⁽¹⁾ N. MENSCHUTKIN, *Ann. Chem.*, **195** (1879), 334.

⁽²⁾ J. J. SUDBOROUGH, J. M. GITTINS, *J. Chem. Soc. London*, **93** (1908), 210.

⁽³⁾ E. CALVET, *C. R. Ac. Sc.*, **192** (1931), 1569.

⁽⁴⁾ M. GRUNFELD, *C. R. Ac. Sc.*, **194** (1932), 893.

vitesse de réaction ; et d'autre part nous avons étudié la vitesse de réaction de certains éthers-sels, quand on les condense avec la même base.

Des mesures d'absorption ont été faites sur ces mêmes produits et l'étude comparative de ces deux séries d'expériences nous a permis de vérifier les prévisions émises par Mme Ramart, en ce qui concerne les substances étudiées. Nous avons pu constater que les amines primaires de formule générale $R.CH^2.NH^2$ ont mêmes vitesses de réaction avec l'éther malonique (dans l'alcool éthylique et dans l'éther de pétrole) et même spectre d'absorption (dans l'alcool et dans l'hexane). Les amines primaires de formule $(R.CH^2)^2.CH.NH^2$, ayant au voisinage de la fonction un atome de carbone secondaire, ont même vitesse de condensation et même spectre d'absorption. Vitesses et spectres sont différents suivant que NH^2 est fixé sur un carbone primaire ou sur un carbone secondaire.

Nous avons également condensé quelques éthers-sels de la série $C^6H^5.(CH^2)^n.CO^2C^2H^5$ avec la *n*-dodécylamine, en solution dans l'alcool éthylique. Nous avons pu constater que les vitesses avec lesquelles les amides se forment sont différentes pour l'éther benzoïque, l'éther phénylacétique et l'éther phénylpropionique. L'éther phénylbutyrique réagit avec la même vitesse que son homologue inférieur. En comparant ces mesures de vitesses de réaction avec les résultats de l'étude spectrographique ⁽¹⁾, on constate, que de même que l'absorption des éthers benzoïque, phénylacétique, phénylpropionique est différente, de même leurs vitesses de réaction sont différentes. L'éther phénylbutyrique a la même absorption que son homologue inférieur et aussi la même vitesse de condensation.

Enfin nous avons mesuré l'absorption dans l'ultraviolet des amines monosubstituées obtenues au cours des condensations précédentes.

(¹) Mme RAMART-LUCAS, M. HOCH, *Ann. de Chim.* [10], **17** (1932), 224.

Notre étude de l'absorption nécessitait des substances très pures que le commerce ne pouvait nous fournir. Nous avons donc préparé presque tous nos produits par synthèse, en ayant soin de purifier soigneusement toutes les matières premières et les produits intermédiaires jusqu'à constance optique.

Ainsi les acides butyrique, isobutyrique et caproïque ont été obtenus par la synthèse malonique, l'acide caprilique par la condensation du bromure d'heptyle avec CNK et saponification du nitrile.

Les amines ont été préparées par la réduction, au moyen du sodium et de l'alcool absolu, des nitriles ou des cétoximes correspondantes.

La synthèse des diacides a été faite en employant la condensation avec CNK ou la condensation malonique sur les dibromures α, ω correspondants.

L'exposé de ce travail comportera les chapitres suivants :

I. — Etude des séries homologues (absorption et préparation).

II. — Etude de quelques dérivés des acides trialcoylacétiques (absorption et préparation).

III. — Absorption et réactivité chimique de quelques amines.

IV. — Absorption et réactivité de quelques éthers de la série $C^6H^5.(CH^2)^n.CO^2C^2H^5$.

Ces recherches ont été exécutées au laboratoire de Chimie Organique de la Sorbonne, sous la direction de mon Maître, Mme Ramart-Lucas, Professeur à la Faculté des Sciences. Qu'il me soit permis de lui offrir l'hommage de mon respectueux attachement et de lui témoigner ma très vive reconnaissance.

M. Salmon-Legagneur, Maître de Conférences à la Faculté des Sciences de Rennes, voudra bien trouver ici l'expression de mes remerciements les plus obligés.

Enfin, que tous mes camarades trouvent ici l'assurance de mon meilleur souvenir.

CHAPITRE PREMIER

ÉTUDE DES SÉRIES HOMOLOGUES

ABSORPTION

Nous avons effectué nos mesures au moyen d'un spectrographe de Zeiss pourvu d'un prisme de Hüfner. La source lumineuse qui nous a servi était une lampe à hydrogène, système Challenge. Les rayons lumineux traversent simultanément deux cuves superposées, dont l'une contient la solution du produit à étudier, et l'autre le solvant pur. Sur le trajet des rayons qui traversent le solvant on interpose un secteur tournant qui permet d'affaiblir l'intensité de la lumière incidente dans un rapport connu. Les rayons sortant des cuves d'absorption traversent le prisme de Hüfner avant de pénétrer dans le spectrographe. Ce prisme permet de photographier simultanément les deux spectres, d'une part celui de la solution du corps à étudier, et d'autre part celui du solvant pur.

On calcule le coefficient d'absorption en se servant de la formule :

$$I = I_0 10^{-\varepsilon cd} \quad (1)$$

d'où l'on tire pour ε la valeur :

$$\varepsilon = \frac{1}{cd} \log \frac{I_0}{I} \quad (2)$$

ε = coefficient d'absorption ;

c = concentration moléculaire ;

d = longueur de la cuve d'absorption ;

I_0 = intensité lumineuse incidente ;

I = intensité lumineuse à la sortie de la cuve.

L'angle d'ouverture α (en radians) du secteur tournant nous permet d'écrire le rapport :

$$\frac{I}{I_0} = \frac{\alpha}{2\pi} \quad (3)$$

On tire de (2) et (3) :

$$\varepsilon = \frac{1}{cd} \log \frac{2\pi}{\alpha}$$

c , d et α sont connus par les conditions de l'expérience.

La lecture des plaques a été faite à l'aide d'un microscope comparatif. Nos conditions expérimentales ne permettent pas une approximation supérieure à une dizaine d'Å.

Les résultats de nos mesures seront représentés par des courbes, où nous porterons en abscisses la longueur d'onde ou la fréquence et en ordonnées le coefficient d'absorption ou son logarithme décimal. Pour certaines substances nous donnerons des tableaux numériques.

Nous avons effectué les mesures d'absorption des substances étudiées en solution dans l'alcool à 95°, dans l'hexane et dans l'eau distillée, selon le cas.

Nos mesures ont porté sur les séries homologues suivantes : les monoacides, nitriles, amines et diacides aliphatiques saturés.

1

Monoacides aliphatiques saturés.

Parmi les monoacides aliphatiques, un certain nombre avaient déjà été étudiés par divers savants, qui s'étaient bornés en général à l'étude des premiers termes de la série. Ajoutons que les résultats de leurs mesures ne concordent pas toujours.

Les premières mesures quantitatives sur les monoacides aliphatiques sont celles de MM. J. Bielecki et V. Henri ⁽¹⁾, qui depuis 1912, ont à plusieurs reprises mesuré l'absorption des acides formique, acétique, propionique, butyrique et valérianique. Mais ces savants n'ont pas étudié les termes supérieurs et ont utilisé des produits commerciaux.

A peu près à la même époque, Hantzsch et Scharf ⁽²⁾ ont effectué des mesures d'absorption sur quelques acides. Ayant mesuré l'absorption de l'acide laurique, ils eurent la surprise de constater que la courbe d'absorption de ce dernier se superpose presque à celle de l'acide acétique et ils firent remarquer que la grandeur du déplacement vers le visible prévue par M. V. Henri pour un homologue par rapport à son précédent, doit être exagérée, si toutefois ce déplacement existe.

Signalons encore les recherches faites par Ley et ses collaborateurs sur les acides formique et acétique ⁽³⁾ ⁽⁴⁾.

Nos mesures ont porté sur les acides formique, acétique, butyrique, caproïque, caprilique, laurique, myristique, palmitique et stéarique.

Les produits commerciaux étant pour la plupart d'origine naturelle (fermentation ou saponification des graisses) et pouvant contenir des produits dont la séparation est difficile ou impossible, nous avons dû les préparer en partie par synthèse (voir préparations).

Nous donnons plus bas les courbes des acides formique et acétique, dans l'alcool à 95° et dans l'eau et un tableau numérique pour quelques autres termes de la série.

Dans les figures 1 et 2 nous avons représenté les courbes des acides formique, acétique, butyrique et laurique.

⁽¹⁾ J. BIELECKI, V. HENRI, *Ber. d. chem. Gesells.*, 45 (1912), 2819; *G. R. Ac. Sc.*, 155 (1912), 456.

⁽²⁾ *Ber. d. chem. Gesells.*, 46 (1913), 3570.

⁽³⁾ LEY, ZSCHACKE, *Ber. d. chem. Gesells.*, 57 (1924), 1710.

⁽⁴⁾ LEY, HÜNECKE, *Ber. d. chem. Gesells.*, 59 (1926), 510.

Nous avons comparé les courbes d'absorption de nos produits aux courbes publiées par les savants qui antérieurement avaient étudié les mêmes substances. La courbe d'absorption de l'acide acétique que nous avons étudié a la même

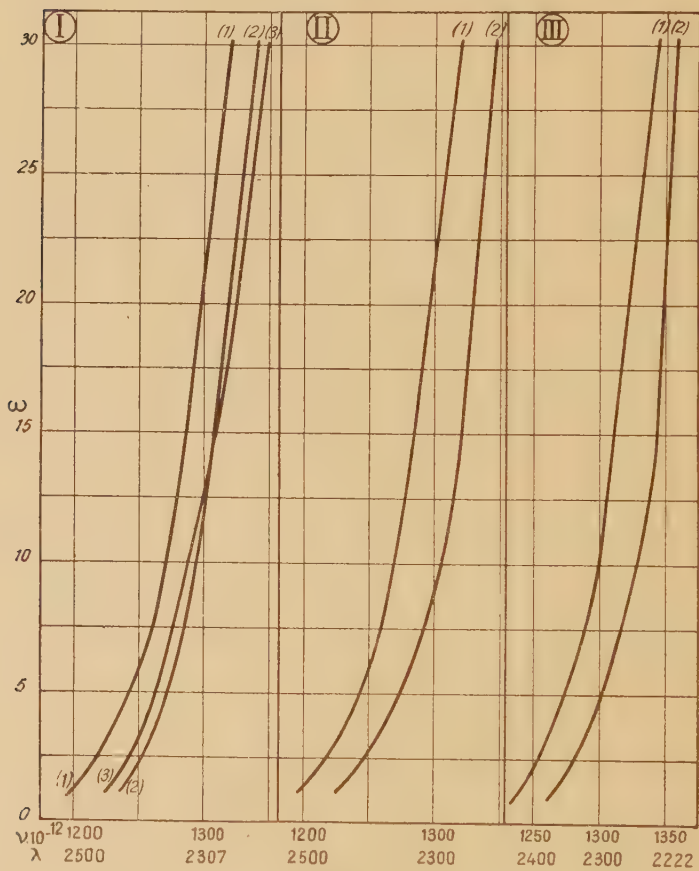


Fig. 1.

- I. — (1) acide formique dans l'alcool ; (2) acide acétique dans l'alcool ; (3) acide acétique d'après Ley et Hünecke.
 II. — (1) acide formique dans l'alcool ; (2) acide formique dans l'eau.
 III. — (1) acide acétique dans l'alcool ; (2) acide acétique dans l'eau.

forme que celle qui a été donnée par Ley ⁽¹⁾, mais elle est, par rapport à cette dernière, en partie légèrement déplacée

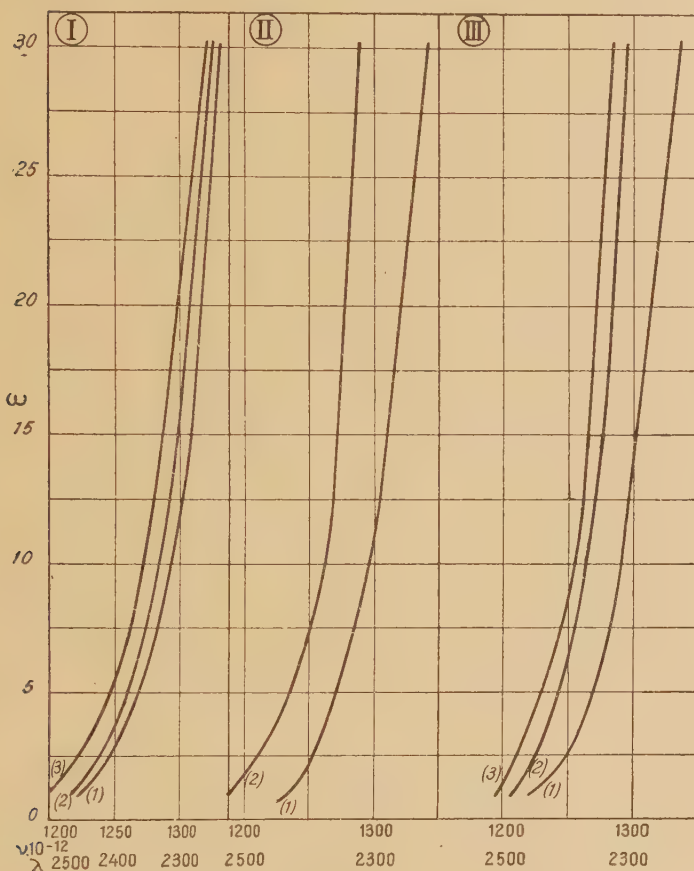


Fig. 2.

I. — (1) acide butyrique dans l'alcool ; (2) acide laurique dans l'alcool ; (3) acide formique dans l'alcool.

II. — (1) acide acétique ; (2) acide diméthylheptylacétique.

III. — (1) butyramide d'après Mme Ramart-Lucas et Mme Grumez ; (2) triéthylacétamide ; (3) diméthylheptylacétamide.

(1) LEY, *loc. cit.*

vers l'ultraviolet (de 30 à 35 Å dans l'alcool éthylique) (Observons toutefois que l'auteur n'indique pas si l'alcool qu'il a utilisé comme solvant est, de même que le nôtre, de l'alcool à 95°).

Ces données nous ont permis de constater ⁽¹⁾ que :

1° L'absorption des monoacides aliphatiques est continue dans la région étudiée ($\lambda \geq 2\ 100\text{ Å}$).

2° L'acide formique est de tous ces acides celui qui possède sa courbe d'absorption le plus près du visible.

3° Le coefficient d'absorption des acides homologues supérieurs est le même, sensiblement, pour des longueurs d'onde allant de 2 550 à 2 200 Å.

Pour nous résumer, nous pouvons conclure que les monoacides saturés aliphatiques à chaîne normale $C^{\alpha}H^{2\alpha+1}.CO^2H$ possèdent à partir du troisième terme (en solution dans l'alcool) pour les radiations ultraviolettes (comprises entre 2 500 et 2 200 Å) et aux erreurs d'expérience près, sensiblement le même coefficient d'absorption, quel que soit n .

Cette étude nous a permis de constater que, bien que le contraire paraisse généralement admis, *les groupes CH^3 et CH^2 ne peuvent être considérés comme des chromophores dans cette région du spectre.*

II

Nitriles aliphatiques saturés.

L'étude de l'absorption ultraviolette de l'acétonitrile, propionitrile, valéronitrile et *n*-octanenitrile confirme les conclusions précédentes en ce qui regarde l'homologie.

C'est ainsi que tous les nitriles que nous avons étudiés

⁽¹⁾ MME RAMART-LUCAS, Mlle BIQUARD, M. GRUNFELD, *C. R. Ac. Sc.* 190 (1930), 1196.

possèdent la même couleur. Comme les acides précédents, ils ont une absorption continue jusqu'à environ 2200 Å, et ils sont plus transparents que les acides correspondants.

III

Amines primaires.

Déjà en 1913 J. Bielecki et V. Henri ont mesuré l'absorption de quelques amines primaires : la méthyl-, l'éthyl- et la *n*-propylamine (1). Depuis cette date nous n'avons trouvé mention d'aucune détermination spectroscopique sur les amines aliphatiques. En 1926, Ley et Volbert (2), étudiant la pipéridine, l'assimilent à une amine aliphatique. On trouve dans quelques travaux, en particulier dans un travail de H. Ley et B. Arends (3), une discussion sur la part d'absorption qu'on doit attribuer à la fonction amine.

Nous avons effectué des mesures d'absorption sur quelques amines primaires aliphatiques saturées à chaîne normale : la *n*-amylamine, la *n*-octylamine et la *n*-dodécylamine, ayant le groupe NH² fixé sur un atome de carbone primaire ; l'amino-4-heptane, où la fonction NH² est fixée sur un atome de carbone secondaire et sur deux amines cyclaniques, la cyclohexylamine et l'orthométhylcyclohexylamine. Les mesures ont été effectuées en solution dans l'alcool à 95° et dans l'hexane ; l'absorption de la *n*-amylamine et la *n*-octylamine a été également mesurée dans l'eau distillée (fig. 3 et 4). Les chlorhydrates de toutes ces amines ont été étudiés en solution aqueuse (4).

Nous reproduisons les courbes d'absorption des amines CⁿH²ⁿ⁺¹NH² dans l'alcool et dans l'hexane (fig. 3, I) ; des

(1) *C. R. Ac. Sc.*, 156 (1913), 1860.

(2) *Ber. d. chem. Gesells.*, 59 (1926), 2119.

(3) *Ber. d. chem. Gesells.*, 61 (1928), 212.

(4) GRUNFELD, *C. R. Ac. Sc.*, 194 (1932), 1083.

amines $(R.CH^2)_2.CH.NH^2$ (fig. 3, II), des deux amines *n*-amyl et *n*-octyl (fig. 4) dans l'eau et des tableaux numériques donnant un aperçu des résultats obtenus à la suite de notre étude sur les amines (Tableaux I, II et III).

L'examen de ces données nous a permis de constater que :

Les coefficients d'absorption de ces amines sont très

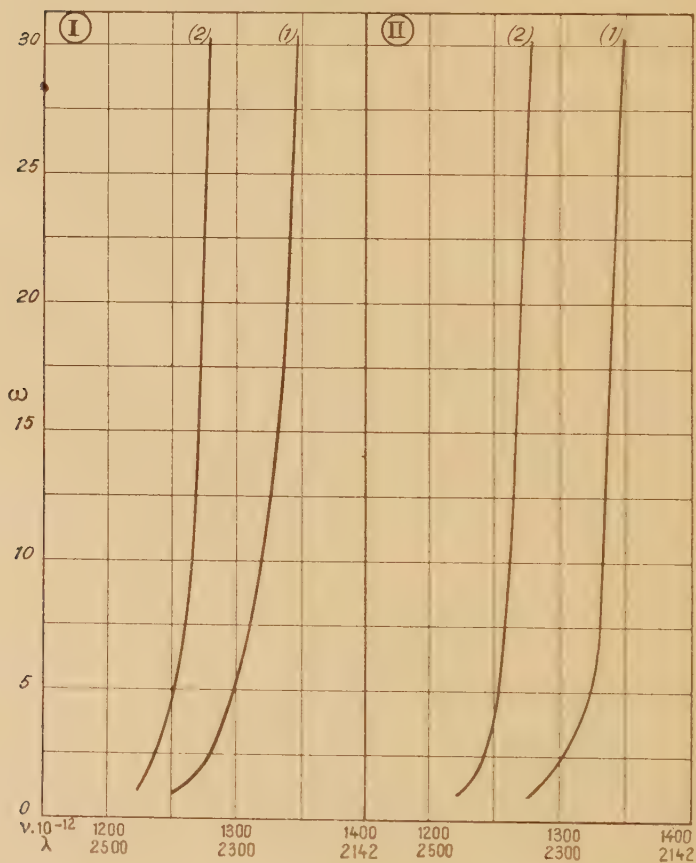


Fig. 3.

I. — $R.CH^2.CH^2NH^2$: (1) dans l'alcool ; (2) dans l'hexane.

II. — $(R.CH^2)_2.CHNH^2$: (1) dans l'alcool ; (2) dans l'hexane.

faibles; ici encore le poids moléculaire n'intervient pas pour modifier l'absorption et c'est seulement leur structure et le solvant qui influent. On observe *dans l'alcool* et pour les plus grandes longueurs d'onde une différence dans l'absorption des amines à chaîne normale, suivant que le NH^2 est fixé sur un atome de carbone primaire ou sur un atome de carbone secondaire.

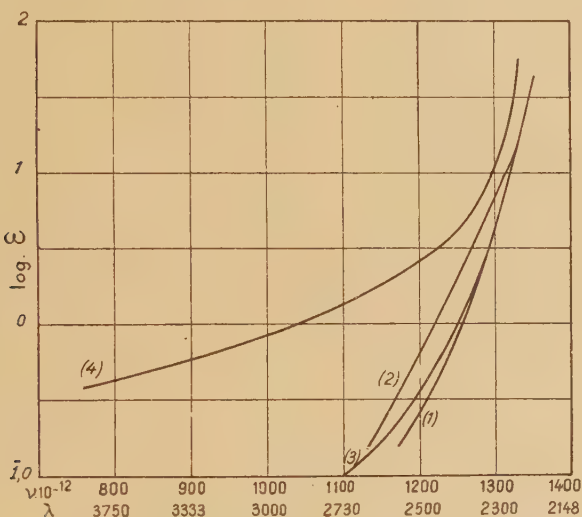


Fig. 4.

- (1) *n*-amylamine dans l'alcool; (2) *n*-amylamine dans l'eau;
 (3) *n*-octylamine dans l'alcool; (4) *n*-octylamine dans l'eau.

Les amines à noyau cyclanique sont plus transparentes que celles à chaîne normale.

Dans l'hexane toutes les amines semblent présenter la même absorption; mais elles sont plus absorbantes dans ce solvant que dans l'alcool. L'écart entre les courbes dans l'alcool et l'hexane est suivant la région spectrale considérée, d'environ 50 à 120 Å pour un même coefficient d'absorption.

TABLEAU I

Bases libres dans l'alcool (95°).

	ε	0,76	1,07	2,52	6,03	10,0	21,4	30,2	50,1
	$\log \varepsilon$	1,88	0,03	0,40	0,78	1,00	1,33	1,48	1,70
<i>n</i> -amylamine		1235	1250	1276	1306	1313	1342	1345	»
<i>n</i> -octylamine		1240	1250	1279	1306	1318	1342	1348	»
<i>n</i> -dodécylamine.	$\nu \cdot 10^{-12}$	1240	1263	1296	1318	1339	1361	1367	»
amino-4-heptane		1240	1260	1285	1316	1333	1339	1345	1357
cyclohexylamine		1269	1376	1306	1330	1336	1342	1348	»
<i>o</i> -méthylcyclohexylamine		1271	1288	1302	1330	»	1348	1353	1364

TABLEAU II
Bases libres dans l'hexane.

	ϵ	0,76	1,07	2,52	6,03	10,0	21,4	30,2	50,1
	$\log \epsilon$	1,88	0,03	0,40	0,78	1,00	1,33	1,48	1,70
<i>n</i> -amylamine		1212	1221	1235	1250	1258	1271	1279	1288
<i>n</i> -octylamine		1212	1221	1235	1248	1255	1274	1279	1288
amino-4-heptane	ν_{10-12}	1195	1217	1235	1250	1260	1276	1282	1291
cyclohexylamine		1205	1219	1237	1253	1260	1271	1276	1288
<i>o</i> -méthylcyclohexylamine		1221	1230	1242	1253	1260	1274	1282	1291

TABLEAU III
Chlorhydrates des bases dans l'eau.

	ϵ	0,76	1,07	1,51	1,86	3,02	4,26	15,1
	$\log \epsilon$	1,88	0,03	0,18	0,27	0,48	0,63	1,18
<i>n</i> -amylamine		1245	1293	1345	1348	1357	1367	1379
<i>n</i> -octylamine		»	1274	1330	1336	1350	1370	1382
amino-4-heptane	ν_{10-12}	1245	1301	1336	1345	1360	»	»
cyclohexylamine		1304	1339	1350	1360	1373	1379	»
<i>o</i> -méthylcyclohexylamine		1339	1367	»	»	1382	1389	»

Dans l'eau nous n'avons pu effectuer des mesures que sur la *n*-amylamine et la *n*-octylamine, à cause de l'insolubilité des autres bases étudiées dans ce solvant. La *n*-amylamine est un peu plus absorbante dans l'eau que dans l'alcool. L'absorption de la solution aqueuse de la *n*-octylamine est très différente de celle de sa solution alcoolique.

Nous avons constaté que la dissolution de cette base dans l'eau s'accompagne d'un trouble gélatineux, et ceci est en accord avec la constatation faite par Mugdan ⁽¹⁾ sur la formation d'un hydrate gélatineux avec l'eau. Il est probable que cette différence entre l'absorption de la solution alcoolique et celle de la solution aqueuse soit due à la formation d'un hydrate de cette base.

Nous avons aussi mesuré l'absorption des chlorhydrates des bases dans l'eau. Ceux-ci sont beaucoup plus transparents que les bases libres et les mesures deviennent très difficiles à effectuer.

IV

Diacides aliphatiques saturés normaux.

A la demande de Mme Ramart nous avons repris l'étude de l'absorption d'un certain nombre de diacides aliphatiques. Les produits qui avaient servi aux mesures antérieures ⁽²⁾ étaient pour la plupart de provenance commerciale et de nouvelles mesures faites sur des produits de synthèse (voir préparations) s'imposaient.

Les déterminations d'absorption faites par Mme Ramart-Lucas et M. F. Salmon-Legagneur portaient sur les diacides ayant de deux à dix-huit atomes de carbone et sur leurs éthers-sels.

⁽¹⁾ MUGDAN, *Ann. Chem.*, **298** (1897), 145.

⁽²⁾ *C. R. Ac. Sc.*, **189** (1929), 915.

Nos mesures nous ayant donné des résultats semblables, pour la plupart de ces substances, à ceux des anciennes mesures, nous ne les reproduirons qu'en ce qui regarde les acides pimélique (fig. 5, I) et azélaïque (fig. 5, II) et pour le tétradécanedioate de méthyle (fig. 5, II). Les produits se

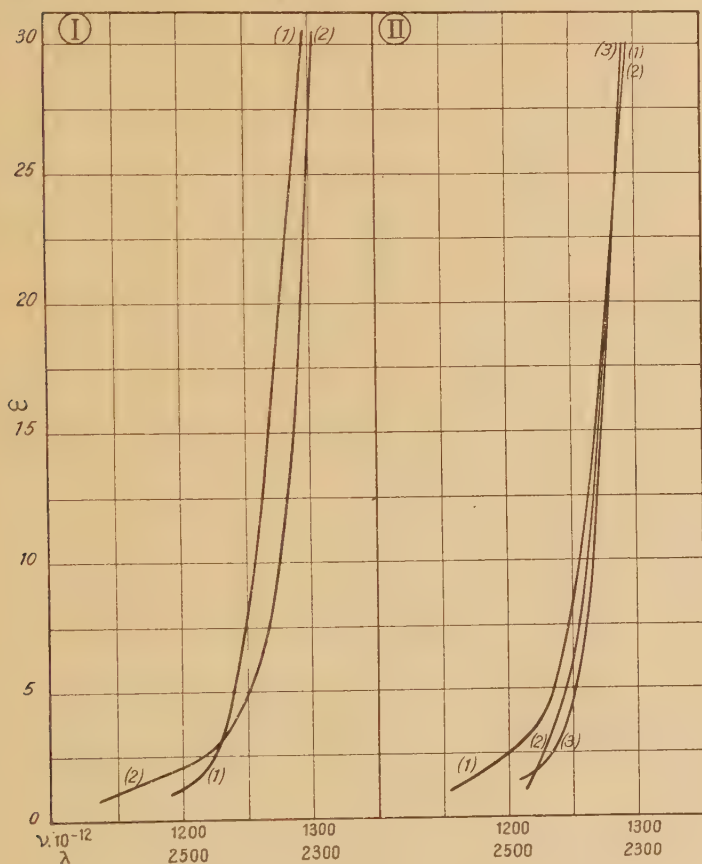


Fig. 5.

- I. — Acide pimélique : (1) dans l'alcool ; (2) dans l'eau.
 II. — (1) acide azélaïque dans l'alcool ; (2) Azélate d'éthyle dans l'alcool ; (3) Tétradécandioate de méthyle dans l'alcool.

sont montres plus transparents que les échantillons des mêmes produits étudiés antérieurement. Nous donnerons aussi la courbe de l'éther dibenzylque du tétradecandioïque (fig. 6, (3)), dont l'absorption n'était pas connue, à côté de l'alcool benzylique (fig. 6, (6)).

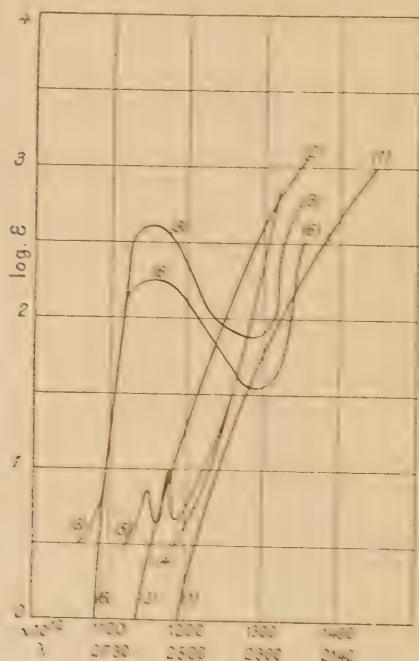


Fig. 6

(1) amide pivalique ; (2) N-diéthyltriméthylacétamide ; (3) tétradécandioate de benzyle ; (4) N,N'-di-(n-octyl)malonamide ; (5) N,N'-di-(o-méthylcyclohexyl)malonamide ; (6) alcool benzylique.

Nous rappelons brièvement les conclusions tirées du travail cité : dans la série des diacides aliphatiques les courbes ne se déplacent pas régulièrement dans un même sens à mesure que les fonctions s'éloignent sur la chaîne carbonée ; la simple homologie ne se fait donc pas sentir ; mais il semble

qu'il y ait une alternance dans la position des courbes suivant le nombre d'atomes de carbone. Ceci peut être attribué à l'enroulement de la chaîne carbonée pour les composés à longues chaînes. Si quelques-uns de nos produits se sont montrés plus transparents que ceux qui ont été étudiés par Mme Ramart et M. Salmon-Legagneur, les conclusions générales ne se trouvent pas modifiées du fait de nos recherches.

PRÉPARATION ET PURIFICATION DES PRODUITS ÉTUDIÉS

I

Monoacides aliphatiques saturés.

En dehors des acides formique, acétique et laurique, aucun des acides fournis par le commerce n'a pu être obtenu à l'état optiquement pur ; aussi nous avons dû en réaliser la synthèse. Nous avons utilisé la synthèse malonique, pour préparer l'acide butyrique, caproïque et isobutyrique ; et la méthode qui consiste à condenser les halogénures primaires sur le cyanure de potassium, pour obtenir l'acide caprilique. Les termes supérieurs ont été préparés par Mlle Biquard.

L'acide formique a été purifié et déshydraté suivant la méthode indiquée par Hamel ⁽¹⁾, en faisant agir un mélange d'acide formique à 98-99 0/0 et d'acide sulfurique à 66°ⁿ sur du formiate de sodium (préparé par nous et recristallisé soigneusement), et recueillant à la distillation la fraction qui distille à 101°.

Nous avons rencontré une certaine difficulté pour obtenir de l'acide acétique pur. L'acide fourni par le commerce contient une certaine quantité d'acétaldéhyde que nous n'avons pu éliminer complètement par distillation, ni par

(1) C. Z., 1905, I, 1701.

cristallisation. Nous avons alors soumis l'acide acétique à l'oxydation chromique et nous avons pu éliminer ainsi toute trace d'aldéhyde.

Après un premier fractionnement, on soumet l'acide acétique à l'action de CrO_3 jusqu'à ce que, même à chaud, on n'observe plus de coloration verte par addition d'anhydride chromique. On recueille la fraction passant entre 117° à 118° à la pression atmosphérique ; cette fraction est ensuite congelée dans la glace, et l'on décante la partie liquide qui surnage. On répète l'opération jusqu'à ce que le point de fusion de l'acide fondant soit de $16^\circ 7$.

Nous avons obtenu les acides butyrique, caproïque, etc., de la façon suivante :

Nous avons tout d'abord préparé, par la méthode classique, l'éther malonique, dont l'acide devait par perte de CO_2 nous donner l'acide cherché. Nous avons ensuite saponifié par la soude alcoolique chacun des éthers ainsi préparés et nous avons purifié les acides correspondants par des cristallisations répétées jusqu'à constance optique. Remarquons toutefois que les mesures d'absorption sont impuissantes à révéler dans l'acide alcoylmalonique la présence d'acide dialcoylmalonique, ce dernier étant plus transparent en général que l'acide monoalcoylé.

Ces acides furent alors chauffés aussi doucement que possible, afin de provoquer le départ de CO_2 . Enfin, l'acide résultant de la dissociation de l'acide alcoylmalonique fut soigneusement rectifié, afin d'éliminer des traces d'acide acétique disubstitué provenant éventuellement de la dissociation d'un peu d'acide dialcoylmalonique.

C'est ainsi que l'acide butyrique a été préparé à partir de l'éthylmalonate d'éthyle, bouillant à 100° - 101° sous 15 mm. de Hg. Cet éther, saponifié comme il vient d'être dit, fournit l'acide correspondant. Recristallisé dans un mélange d'éther anhydre et de ligroïne il fond à $108^\circ 5$ - 109° . Ce diacide distillé à la pression ordinaire perd une molécule de CO_2 et

fournit l'acide butyrique ⁽¹⁾. Pour éviter toute présence d'acide diéthylacétique, nous l'avons rectifié quatre fois. Il distille alors à 160°-161°.

L'acide caproïque a été obtenu de la même façon, les produits intermédiaires étant le butylmalonate d'éthyle, distillant à 131° sous 23 mm. et l'acide butylmalonique, qui, recristallisé dans le benzène bouillant, fond à 100°. La distillation de ce dernier conduit à l'acide caproïque ⁽²⁾, bouillant à 200°-201°.

L'acide isobutyrique a été préparé par distillation de l'acide diméthylmalonique ⁽³⁾. Il distille à 154°.

L'acide caprilique, $\text{CH}_3.(\text{CH}_2)^6.\text{COOH}$ a été préparé par condensation du bromure d'heptyle normal (distillant à 176°-177° à la pression atmosphérique) avec le cyanure de potassium. On chauffe le mélange en solution hydroalcoolique au bain-marie pendant dix heures. On extrait le *n*-octanenitrile de la façon habituelle (après la réaction on chasse l'alcool, on étend le résidu d'eau, on épuise à l'éther, la solution étherée est séchée sur du sulfate de sodium anhydre. On filtre, on chasse l'éther et on distille le résidu). Il distille à 197°-200° à la pression normale ⁽⁴⁾. Le nitrile saponifié par la potasse alcoolique (une molécule et demie de HOK par molécule de nitrile) fournit, après un chauffage de quelques heures au bain-marie, le sel de potassium de l'acide caprilique. Le sel libère facilement l'acide organique, quand on le traite par l'acide chlorhydrique. L'acide, qui est liquide, est extrait à l'éther. La solution étherée est séchée sur du sulfate de sodium anhydre, l'éther est chassé, et le résidu distillé fournit l'acide bouillant à 230°-232° à la pression atmosphérique ou à 140° sous 23 mm.

⁽¹⁾ WISLIGENUS, URECH, *Ann. Chem.*, **165** (1873), 95.

⁽²⁾ HELL, LUMPP, *Ber. d. chem. Gesells.*, **17** (1884), 2218.

⁽³⁾ JUST, *Monatsh. für Chem.*, **17** (1896), 83.

⁽⁴⁾ FELLETER, *Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie* (1868). p. 634, indique 194°-195°. A. W. HOFMANN, *Ber. d. Chem. Gesells.*, **18** (1884), 1410, indique 198°-200°.

II

Amines primaires.

Les amines, qui ont servi pour nos études, ont été préparées soit en réduisant par le sodium et l'alcool éthylique *absolu* les nitriles correspondants (ceux-ci ayant été obtenus soit par la condensation d'un halogénure d'alcoyle avec CNK, soit encore par déshydratation d'amides¹⁾ ou les cétoxi-mes. La réduction du *n*-valéronitrile peut servir d'exemple de la marche suivie pour la réduction des nitriles.

La n-amylamine. — La synthèse de cette substance a été réalisée de la façon suivante : on a tout d'abord condensé le bromure de butyle normal avec le cyanure de potassium, en milieu hydro-alcoolique, en maintenant le tout à ébullition au bain-marie pendant cinq heures. Le peu de butylcarbylamine, qui s'est formé en même temps, a été éliminé par lavage de la solution étherée du nitrile au moyen d'une solution d'acide chlorhydrique. Le nitrile distillait à 139°-140°.

Nous avons mélangé 27 g. de valéronitrile avec 550 g. d'alcool absolu (distillé sur sodium). Nous avons introduit dans ce mélange 80 g. de sodium sec. Au bout d'une heure environ tout le sodium disparaît. On reprend par l'eau, on chasse l'alcool, en prenant soin d'entourer le ballon récepteur de glace pour condenser la base qui serait entraînée par l'alcool, pendant la distillation (Roger Adams et C. R. Marvel¹⁾ ont déjà obtenu la *n*-amylamine par réduction du nitrile au moyen de Na et d'un mélange d'alcool éthylique et de toluène. Leur procédé est donc un peu différent de celui que nous avons utilisé).

La solution alcaline aqueuse est épuisée à l'éther pour

¹⁾ *Am. Chem. Soc.*, 42 (1920), 310.

extraire la base. Celle-ci est extraite de l'éther et transformée en chlorhydrate au moyen d'une solution aqueuse concentrée d'acide chlorhydrique.

Dans l'alcool récupéré on ajoute de l'acide chlorhydrique concentré, afin de transformer l'amine entraînée en chlorhydrate. Les eaux contenant le chlorhydrate de la base sont ajoutées à cet alcool chlorhydrique et l'alcool est chassé à nouveau. Le résidu, qui est constitué par une solution aqueuse de chlorhydrate de la base, est saturé avec de la soude solide; la base est ainsi libérée. On épuise plusieurs fois à l'éther, on sèche la solution éthérée (le mieux possible) sur du sulfate de sodium anhydre. On chasse l'éther (après filtration) lentement en utilisant une haute colonne et on rectifie le résidu.

Le produit distille assez mal. Une première distillation nous a donné deux fractions : une première entre 92° - 98° et une seconde entre 98° - 104° . La première fraction, rectifiée, donne elle-même deux fractions : entre 92° - 96° et 96° - 104° . Les fractions distillant entre 98° - 104° et 96° - 104° rectifiées ensemble fournissent d'abord une fraction de tête entre 96° - 100° et puis entre 100° à 104° . Cette dernière fraction est constituée par la base pure.

Cette base se carbonate facilement à l'air.

Nous avons préparé son chlorhydrate en faisant passer un courant d'acide chlorhydrique sec dans la solution éthérée de l'amine. Le chlorhydrate qui précipite est essoré et purifié ainsi : on le dissout dans très peu d'alcool absolu et l'on ajoute une grande quantité d'éther anhydre. Le chlorhydrate précipite à l'état cristallin.

La *n*-octylamine a été préparée d'une façon analogue. A la première distillation elle passe intégralement entre 172° - 175° sous la pression atmosphérique (rendement 74 o/o). Rectifié, le produit passe à 175° - $175^{\circ}5$. Cette base se carbonate à l'air avec une grande facilité. Eichler ⁽¹⁾ avait déjà

(1) EICHLER, *Ber. d. chem. Gesells.*, 12 (1879), 1885.

observé cette facilité de carbonatation. Sa solution aqueuse est trouble et gélatineuse. Mugdan ⁽¹⁾ observe la formation d'un hydrate gélatineux avec l'eau.

Le chlorhydrate de l'amine a été obtenu en faisant passer un courant d'acide chlorhydrique sec dans la solution étherée de la base. Il n'est pas sensiblement hygroscopique.

La *n*-dodécylamine a eu comme point de départ l'acide laurique. Celui-ci a été purifié par distillation fractionnée et la fraction qui nous a servi pour la préparation passait à 182°-183° sous 22 mm. Soumis à l'action du chlorure de thionyle il nous fournit le chlorure de lauryle bouillant à 150° sous 23 mm. Le chlorure de lauryle, introduit par petites fractions dans l'ammoniaque à 22° et refroidi dans un mélange de glace et de sel, donne l'amide correspondante qui précipite. Cristallisée dans l'alcool éthylique à 95°, l'amide fond à 103°; la littérature indique des points de fusion variables. Ehestadt ⁽²⁾ donne comme point de fusion 110°. Krafft et Stauffer ⁽³⁾ indiquent 102°. Caspari ⁽⁴⁾ indique 98°-99° et Lutz ⁽⁵⁾ indique 97°.

Nous avons deshydraté cette amide en la distillant sous pression réduite en présence de P₂O₅, selon les indications de Krafft et Stauffer ⁽³⁾. Le nitrile obtenu bout à 149°-150° sous 18 mm.

Ce nitrile, réduit par le sodium et l'alcool éthylique absolu, nous a donné après le traitement décrit plus haut (et avec de bons rendements) la *n*-dodécylamine. Krafft ⁽³⁾ avait obtenu cette base de la même façon. Le produit distille à 150° sous 33 mm, ou à 138° sous 18 mm. Il se prend en masse très facilement et reste solide à la température

(1) MUGDAN, *Ann. Chem.*, **298** (1897), 145.

(2) Thèse *Freiburg i. Br.* (1866), 13.

(3) *Ber. d. chem. Gesells.*, **15** (1882), 1729.

(4) *Amer. Chem. Journ.*, **27** (1902), 395.

(5) *Ber. d. chem. Gesells.*, **19** (1886), 1441.

(6) *Ber. d. chem. Gesells.*, **15** (1882), 1729.

(7) *Ber. d. chem. Gesells.*, **23** (1890), 2363.

ambiante. Il se carbonate aisément au contact de l'air. Son chlorhydrate est très peu soluble dans l'eau froide.

Pour compléter la série des amines à chaîne normale, nous avons enfin préparé la *n*-hexadécylamine. La suite des états intermédiaires était la même que pour l'amine *n*-dodécylique.

L'acide palmitique, qui nous a servi de matière première, purifié par distillation, passait à 228° - 229° sous 27 mm. L'action du chlorure de thionyle sur cet acide fournit le chlorure de palmityle distillant à 200° sous 23 mm. Le produit se solidifie quand on le plonge dans la glace. Le chlorure de palmityle, agissant sur l'ammoniaque à 22° à froid, donne la palmitylamide (Krafft et Stauffer ⁽¹⁾), qui, recristallisée dans l'alcool éthylique à 95° , fond à 99° - 100° .

Déshydratée dans le vide en présence de P_2O_5 , l'amide nous a fourni le nitrile palmitique (Krafft et Stauffer ⁽¹⁾), distillant à 236° sous 77 mm. Il est solide à la température ambiante, mais fond bas (29°).

La réduction de ce nitrile par le sodium et l'alcool éthylique absolu nous a fourni la *n*-hexadécylamine (Krafft et Moye) ⁽²⁾. Après avoir chassé l'alcool, qui n'entraîne d'ailleurs pas cette amine, on épuise à l'éther les eaux alcalines. Dans la solution étherée, l'addition d'une solution d'acide chlorhydrique précipite le chlorhydrate de la base qui est à la fois insoluble dans l'eau et dans l'éther. Pour le purifier, il suffit de le dissoudre dans l'alcool et le reprecipiter par l'éther de sa solution alcoolique.

Les amines possédant la fonction NH^2 fixée sur un atome de carbone secondaire ont été obtenues en réduisant les cétoximes correspondantes à l'aide du sodium et de l'alcool éthylique absolu.

Les cétoximes ont été préparées par action du chlorhydrate d'hydroxylamine en présence de bicarbonate de sodium ou

⁽¹⁾ Ber. d. chem. Gesells., 15 (1882), 1728, 1730.

⁽²⁾ Ber. d. chem. Gesells., 22 (1889), 812.

d'acétate de potassium sur les cétones correspondantes, en milieu hydroalcoolique.

L'amino-4-heptane a été préparé en réduisant l'oxime de la butyrone l'oxime, qui est liquide, bout à 192° - 193° à la pression atmosphérique ou à 104° sous 22 mm. La base distille intégralement à 138° - 139° à la pression atmosphérique. Les rendements sont sensiblement quantitatifs. Noyes ⁽¹⁾ et Kirschner ⁽²⁾ ont employé le même procédé pour obtenir cette base. Elle possède une odeur très forte; insoluble dans l'eau, elle se carbonate très facilement à l'air.

La cyclohexylamine a été également obtenue en réduisant par le sodium et l'alcool la cétoxime de la cyclohexanone (l'oxime solide fond à 88°). Elle distille entre 133° et 133.5° à la pression atmosphérique. Elle avait été préparée de la même façon par Bayer ⁽³⁾. La base se carbonate avec facilité au contact de l'air.

Enfin, l'orthométhylcyclohexylamine a été obtenue en réduisant l'oxime de l'orthométhylcyclohexanone l'oxime cristallise dans l'alcool méthylique, quand on l'additionne d'eau avec précaution, en refroidissant lentement; elle fond à 39° - 40° . L'o-méthylcyclohexylamine distille à 148° - 149° à la pression atmosphérique. Elle se carbonate aussi très aisément à l'air. Gutt ⁽⁴⁾ l'a préparé d'une façon analogue.

A cause de la grande facilité de carbonatation de ces bases au contact de l'air, elles ont été conservées en ampoules scellées.

III

Diacides aliphatiques $\text{COOH}(\text{CH}_2)^n\text{COOH}$.

Les produits décrits ici sont connus et ont été préparés par des méthodes connues. Toutefois nous allons indiquer

⁽¹⁾ Amer. Chem. Journ., **15** (1893), 542.

⁽²⁾ C. Z., 1900, I, p. 653.

⁽³⁾ Ann. Chem., **278** (1894), 103.

⁽⁴⁾ Ber. d. chem. Gesells., **40** (1907), 2065.

les méthodes de préparation qui nous ont donné des substances optiquement pures.

Le commerce fournit un assez grand nombre de diacides aliphatiques. Tous proviennent de substances naturelles et contiennent des impuretés dont on ne peut les débarrasser facilement.

Pour réaliser la synthèse d'un certain nombre de ces diacides nous avons eu recours soit à la synthèse malonique, soit à celle qui consiste à condenser les dihalogénures- α, ω d'alcoyle avec le cyanure de potassium. Ces méthodes ont été employées notamment par M. Chuit ⁽¹⁾ pour la préparation d'un grand nombre de diacides.

La synthèse malonique dans ce cas consiste à condenser un dihalogénure- α, ω d'alcoyle avec le malonate d'éthyle sodé. Le tétraéther obtenu, extrait de la manière habituelle, est saponifié au moyen de la potasse alcoolique et le tétraacide est chauffé. Par perte de 2CO_2 il donne naissance au diacide correspondant possédant 4 atomes de carbone de plus que le dihalogénure.

La condensation du dihalogénure avec CNK fournit le dinitrile correspondant qui, saponifié ensuite, fournit le diacide ayant deux atomes de carbone de plus que le dihalogénure employé.

Préparation des dihalogénures.

Les dihalogénures nécessaires aux condensations ne sont pas d'un usage courant et sont assez difficiles à préparer. D'ailleurs nous étions assez limités dans leur choix et le nombre de diacides que nous avons pu préparer synthétiquement a été assez restreint.

Le 1,5-dibromopentane a été obtenu en traitant la benzoylpipéridine par PBr_3 ; les autres dibromures ont été obtenus

⁽¹⁾ *Helv. Chim. Acta*, 9 (1926), 264-268; *C. Z.*, 1926, I, 3033.

par l'action de l'acide bromhydrique gazeux, sec, sur les glycols biprimaires correspondants.

Ainsi nous avons pu préparer les acides pimélique, azélaïque, undécandioïque, dodécandioïque et tétradécandioïque.

Le point de départ des diacides à nombre impair d'atomes de carbone fut le 1,5-dibromopentane. Les diacides à nombre pair d'atomes de carbone ont été obtenus à partir du 1,10-dibromodécane.

Le 1,5-dibromopentane a été préparé d'après la méthode indiquée par v. Braun ⁽¹⁾, en utilisant les modifications indiquées par M. Freundler ⁽²⁾. Nous avons benzoylé la pipéridine (105 g.) par l'action du chlorure de benzoyle (148 g.) en milieu pyridinique (210 g.). La benzoylpipéridine, extraite suivant la façon habituelle, distille à 197° sous 33 mm. et se prend en masse à la température ambiante.

La benzoylpipéridine soumise à l'action de PBr^3 fournit un dérivé dibromé :



Ce dérivé dibromé, peu stable, se scinde sous l'action de la chaleur et fournit le 1,5-dibromopentane et du benzonitrile :



La réaction donne finalement un mélange de POBr^3 , de $\text{C}^5\text{H}^{10}\text{Br}^2$ et de $\text{C}^6\text{H}^5.\text{CN}$. Les trois produits en présence, ayant des points d'ébullition trop voisins et s'entraînant mutuellement, ne peuvent être séparés par distillation. On traite le mélange par H^2O , qui détruit l'oxybromure de phosphore et l'on chauffe le mélange pendant quatre jours. On transforme ainsi le benzonitrile en acide benzoïque, par saponification au moyen du mélange d'acide bromhydrique et phosphorique, formé par action de H^2O sur POBr^3 .

⁽¹⁾ *Ber. d. chem. Gesells.*, 37 (1904), 2915, 3210.

⁽²⁾ *Manuel de chimie organique*, Hachette, 1908, p. 150 (Paris).

Enfin on reprend par l'éther. Le dibromopentane et l'acide benzoïque passent en solution dans l'éther. Cette solution, lavée avec une solution aqueuse de soude et carbonate de sodium, cède son acide benzoïque sous forme de sel de sodium. On décante, chasse l'éther et le résidu est chauffé encore pendant une journée avec une solution d'acide bromhydrique à 48 o/o, pour essayer d'éliminer les dernières traces de benzonitrile. On répète le traitement d'extraction, et la distillation du résidu fournit le 1,5-dibromopentane, qui passe à 108° sous 18 mm. mais qui est encore souillé de benzonitrile, ainsi que nous avons pu le constater par l'analyse spectrale. Le rendement est de 53 o/o de la théorie.

Nous avons essayé d'obtenir le 1,5-diiodopentane, afin d'éviter la présence de benzonitrile. Pour cela nous avons fait agir le pentachlorure de phosphore sur la benzoylpipéridine. Par un mécanisme identique à celui de l'action du pentabromure de phosphore, on obtient un mélange de 1,5-dichloropentane, de benzonitrile et d'oxychlorure de phosphore. On isole le mélange de dichlorure et de benzonitrile et on le traite par IK en milieu alcoolique. Si la réaction avait été complète, nous aurions pu isoler, par distillation fractionnée, le 1,5-diiodopentane. Seulement on obtient à la fin de la réaction un mélange de dichlorure, de diiodure et de benzonitrile, et le fractionnement ne fournit pas un produit pur.

Le 1,10-dibromodécane a été préparé par bromuration du décanediol-1,10. Nous avons préparé le glycol en réduisant le sébacate de méthyle au moyen du sodium et de l'alcool éthylique absolu. Mais malheureusement le rendement obtenu dans la réduction est faible : pendant la réduction il se produit une saponification abondante de l'éther-sel, du fait que cette saponification est très rapide.

Le décanediol-1,10, cristallisé soit dans un mélange d'éther et éther de pétrole, soit dans le benzène, fond à 72°.

Nous avons transformé le glycol en bromure, en nous ser-

vant de la méthode indiquée par M. P. Chuit⁽¹⁾. On fait passer un courant d'acide bromhydrique gazeux et sec dans le glycol fondu, maintenu à 130° au bain d'huile. L'acide bromhydrique provenait de l'action du brome sur le benzène, en présence de Cl^3Al ; il a été purifié par barbotage dans une série de flacons laveurs, contenant du phosphore rouge, de l'acide phosphorique et de l'acide sulfurique concentré.

Le produit brut de la bromuration a été lavé à l'eau, extrait à l'éther, lavé au carbonate de sodium en solution aqueuse à 10 o/o. L'extrait étheré a été séché sur SO^4Na^2 anhydre, l'éther a été chassé et le résidu fractionné. Le dibromure distille à 175° sous 20 mm. et fond à 26°.

Ces dihalogénures d'alcoyle nous ont servi pour effectuer les synthèses des acides suivants :

Acide pimélique.

L'acide pimélique avait déjà été préparé d'une manière analogue par v. Braun⁽²⁾. On condense le 1,5-dibromopentane avec le cyanure de potassium en milieu hydroalcoolique, en chauffant le mélange 10 heures au bain-marie. Le produit de cette condensation est l'heptanedinitrile-1,7, distillant à 170°-172° sous 12 mm. La saponification de ce dinitrile, par la potasse alcoolique, fournit le sel de potassium de l'acide pimélique. On décompose le sel de potassium par CHH étendu et l'acide pimélique, qui est un peu soluble dans l'eau, est extrait à l'éther. Recristallisé dans l'eau et décoloré au noir animal, il fond à 102°.

Hamonet⁽³⁾ l'avait préparé en suivant une voie semblable, mais à partir du 1,5-diiodopentane, préparé d'une autre manière.

(¹) *Helv. Chim. Acta*, **9** (1926), 264-278 ; *C. Z.*, 1926, I, 3033.

(²) *Ber. d. chem. Gesells.*, **37** (1904), 3588.

(³) *G. R. Ac. So.*, **139** (1904), 59 ; *Bull. Soc. Chim.*[3], **33** (1905), 532.

Acide azélaïque.

L'acide azélaïque nous a été fourni par condensation de l'éther malonique sodé avec le 1,5-dibromopentane. Haworth et Perkin ⁽¹⁾ se sont servi de la même méthode pour la préparation du même acide, mais leur dihalogénure avait une autre origine.

On condense à chaud l'éther malonique sodé avec le 1,5-dibromopentane, dans l'alcool éthylique absolu. Après l'introduction du dihalogénure on poursuit le chauffage de la masse en réaction, au bain-marie à ébullition, pendant une vingtaine d'heures. Après le traitement habituel, on isole l'heptane-1, 1, 7, 7-tétracarbone d'éthyle, qui distille à 234°-236° sous 15 mm. et à 195° sous 1 mm. Il se présente sous la forme d'une huile incolore, assez visqueuse. Nous avons saponifié le tétraéther par la potasse alcoolique. Le tétraacide est extrait à l'éther. Après l'évaporation de l'éther il reste une huile qui ne cristallise pas. Cette huile, chauffée au bain d'huile à 180°, perd CO². Après la fin du dégagement gazeux nous avons repris le produit par l'eau bouillante. La solution aqueuse du diacide est décolorée au noir animal. Par refroidissement, il se dépose de beaux cristaux d'acide azélaïque. Après une nouvelle cristallisation dans l'eau, les cristaux fondent à 105°. Le rendement est de 65 o/o par rapport au dibromure utilisés.

Nous avons éthérifié l'acide azélaïque par l'alcool éthylique absolu, en présence d'acide sulfurique, en chauffant 16 heures au bain-marie. L'éther distille à 174°-175° sous 20 mm.

L'azélate d'éthyle nous a été fourni par réduction le glycol correspondant : le *nonanediol-1,9*.

Nous avons réduit cet éther par l'alcool absolu et le

⁽¹⁾ *J. Chem. Soc. London*, 65 (1894), 104; *Ber. d. chem. Gesells.*, 26, (1893), 2249.

sodium. La réaction présente l'aspect normal ; après la réaction on additionne d'eau, on chasse l'alcool, et on extrait le glycol à l'éther. Après la distillation de l'éther, le résidu fournit le glycol, qui distille à 173° - 175° sous 20 mm. ; recristallisé dans un mélange d'éther et de ligroïne il fond à 45° . Mais le rendement ne dépasse pas 25 à 30 o/o. Le restant de la matière première se retrouve sous forme d'azélate de sodium, du fait que la saponification de l'éther-sel mis en œuvre est très rapide. L'acide récupéré, éthérifié, peut servir à la préparation d'une nouvelle quantité de glycol.

Le glycol a été bromé en faisant passer un courant d'acide bromhydrique gazeux sec dans le glycol maintenu à 130° - 140° au bain d'huile. Le dibromononane-1,9 est traité d'une façon analogue au dibromodécane. Il distille à 158° - 160° sous 17 mm.

Acide undécanedioïque.

Nous avons condensé le 1,9-dibromononane avec le cyanure de potassium en milieu hydroalcoolique. Cette condensation nous a fourni un mélange de 1,11-undécanedinitrile et d'amide, distillant à 198° - 210° sous 20 mm. Nous avons saponifié ce mélange par la potasse alcoolique. Le sel de potassium formé, décomposé par ClH , fournit l'undécanedioïque. Recristallisé dans l'eau bouillante il fond à 108° . La saponification est immédiate.

Le 1,10-dibromodécane, décrit par ailleurs, nous a servi pour la préparation des diacides à nombre pair d'atomes de carbone.

Acide dodécanedioïque.

Nous avons condensé le dihalogénure précédent avec CNK (exempt de HONa afin d'éviter la saponification éventuelle), en milieu hydroalcoolique, en chauffant pendant 16 à 20 heu-

res au bain-marie. On obtient le 1,12-dodécanedinitrile, distillant à 226° sous 28 mm. ou 169°-170° sous 1 mm.

Le dinitrile, saponifié par la potasse alcoolique, fournit le sel de potassium du *dodécanedioïque*. On libère l'acide organique par ClH ; le diacide précipite. On l'essore et après recristallisation dans l'alcool méthylique pur ou étendu d'eau il fond à 126°.

Quand on chauffe longtemps cet acide avec de l'alcool méthylique à 99 o/o et en présence d'acide sulfurique concentré on obtient le diéther-sel méthylique correspondant, qui, recristallisé dans l'alcool méthylique étendu d'eau, fond à 31°.

Acide tétradécanedioïque.

A partir du 1,10-dibromodécane, la synthèse malonique nous a fourni le *tétradécanedioïque*. Dans le malonate d'éthyle sodé en milieu alcool éthylique absolu, on introduit le dihalogénure, en maintenant le tout à une température assez élevée. Après avoir introduit le dihalogénure, on chauffe 10 à 12 heures au bain-marie. Le tétraéther, qui s'est formé, est extrait à l'éther, en suivant les procédés habituels, sans l'isoler. Nous avons saponifié cet éther par la potasse alcoolique. Au moment de l'introduction de la solution de potasse, il se produit un fort échauffement, suivi d'une prise en masse et d'un dégagement gazeux (le dégagement gazeux provient sans doute d'une décarboxylation partielle). Enfin la masse redevient liquide et se sépare en deux couches. Nous avons chassé l'alcool et décomposé le sel de potassium par ClH . Le tétraacide a été extrait à l'éther et après avoir évaporé l'éther, nous avons chauffé l'acide en le maintenant au bain d'huile à 180°-200°, jusqu'à cessation du dégagement de CO^2 .

Il se forme le diacide cherché. Ce diacide brut a été éthérifié par l'alcool méthylique absolu en présence d'acide sulfuri-

que concentré, en chauffant plusieurs jours. L'éther-sel distille à 200°-202° sous 14 mm. et fond à 41° après recristallisation dans l'alcool éthylique à 95°.

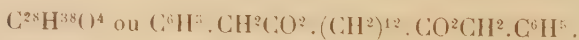
Ce diéther se saponifie très vite par la potasse alcoolique pour donner le sel de potassium du *tétradécanedioïque*. On libère l'acide par ClH concentré. Recristallisé dans l'alcool éthylique à 95° il fond à 121°-122°.

Afin d'obtenir quelques homologues supérieurs de ces diacides nous avons tenté d'avoir le tétradécanediol-1,14 en quantités notables. La bromuration de ce glycol nous aurait conduit au dihalogénure correspondant qui nous aurait servi de matière première.

Pour cela nous avons essayé d'abord de réduire l'éther diméthylque du tétradécanedioïque par le sodium et l'alcool absolu. La réduction se fait mal, l'alcool se trouble dès le début de la réaction et le sel de sodium du tétradécanedioïque qui est insoluble dans l'alcool, précipite. L'extraction du glycol est très laborieuse, le glycol étant pratiquement insoluble dans la plupart des solvants usuels. Nous avons pu l'extraire toutefois par le benzène bouillant. Le glycol, recristallisé dans le benzène, fond à 83°, mais le rendement ne dépasse pas 10 o/o.

Pour éviter les mauvais rendements, qui sont causés par la saponification trop rapide de l'éther diméthylque du diacide, nous avons essayé de réduire l'éther dibenzylque correspondant.

Pour cela nous avons préparé l'*éther dibenzylque du tétradécanedioïque*



De la réduction décrite antérieurement, nous avons récupéré le sel de sodium du diacide. Sur le sel sec, nous avons fait réagir le chlorure de benzyle en utilisant l'alcool benzylique comme solvant. Le milieu étant hétérogène, nous avons

maintenu une agitation mécanique. Le tout a été chauffé pendant deux jours au bain de sable à ébullition du mélange. Ensuite nous avons traité par l'eau. Il reste un précipité qui a été essoré, et qui était du sel de sodium qui n'avait pas réagi.

Le filtrat, soumis à la distillation, a donné d'abord du chlorure de benzyle, un peu d'alcool benzylique, ensuite un produit passant entre 195° sous 55 mm. et 201° sous 57 mm., et sur lequel nous reviendrons, et enfin un produit qui distille difficilement entre 295° et 307° sous 6 mm. qui est l'éther dibenzylique cherché. Cette dernière fraction se prend en masse, et après une cristallisation dans l'alcool éthylique à 95° , elle fond à 44° . Une troisième cristallisation élève le point de fusion à 54° .

Mais le rendement était peu satisfaisant. Nous avons essayé de changer les conditions de l'expérience. Nous avons fait réagir le chlorure de benzyle en excès sur le sel de sodium sec, en présence d'une petite quantité de IK. Nous avons chauffé cette fois seulement 7 heures, tout le produit solide avait disparu au bout de ce temps. On additionne d'eau, et l'on épuise à l'éther. A la distillation on retrouve du chlorure de benzyle, qui était en excès, un peu d'iodure de benzyle, qui s'était formé pendant la réaction par l'action de IK sur le chlorure de benzyle, et ensuite, l'éther dibenzylique cherché, obtenu cette fois avec des bons rendements.

Analyse. — Subst. 0,1632 g. ; CO_2 , 0,4573 g. ; H_2O , 0,1296 g. Trouvé o/o : C, 76,42 ; H, 8,88. Calculé pour $\text{C}^{28}\text{H}^{38}\text{O}^4$: C, 76,51 ; H, 8,73.

[La fraction intermédiaire obtenue dans la distillation de la première préparation de l'éther dibenzylique, et passant entre 195° et 201° sous 55 et 57 mm. resp. était constituée par de l'oxyde de benzyle $\text{C}^6\text{H}^5.\text{CH}^2.\text{O}.\text{CH}^2.\text{C}^6\text{H}^5$. Cette fraction rectifiée distille à 168° sous 19 mm. (la littérature

indique 295⁰-298⁰ à la pression atmosphérique) et l'analyse nous a donné les chiffres suivants :

Analyse. — Subst., 0,1780 g.; CO₂, 0,5512 g.; H₂O, 0,1169 g. Trouvé o/o : C, 84,46 ; H, 7,34. Calculé pour C¹⁴H¹⁴O : C, 84,80 ; H, 7,12.

L'oxyde de benzyle provenait de l'action, à haute température, du chlorure de benzyle sur l'alcool benzylique, en présence de traces d'eau, contenues dans le sel de sodium du diacide :



L'éther dibenzylique a été réduit par le sodium et l'alcool éthylique absolu, en présence d'une certaine quantité de toluène anhydre. Nous espérons que le toluène faciliterait la réduction, en empêchant la saponification et en dissolvant le glycol au moment de sa formation.

L'expérience nous a montré que le rendement dans ce cas n'est pas plus élevé (environ 11 o/o).

Nous possédions des quantités trop faibles de glycol pour poursuivre nos recherches dans ce sens.

CHAPITRE II

ÉTUDE DE QUELQUES DÉRIVÉS DES ACIDES TRIALCOYLACÉTIQUES

ABSORPTION

Ayant mesuré « l'absorption limite » des acides, nitriles, à chaînes normales, nous avons jugé intéressant de mesurer l'absorption de quelques dérivés des acides trialcoylacétiques.

Nous avons préparé à l'état aussi pur que possible l'amide pivalique, la N-diéthyltriméthylacétamide, le triméthylacétonitrile, l'acide, l'éther et l'amide triéthylacétique, l'acide et l'amide diméthyl-*n*-heptylacétique. La mesure de leur absorption nous montre que ces substances sont plus absorbantes que ne le sont les composés ayant la même fonction, mais ne possédant pas les substituants en α . La forme des courbes de ces composés est la même que celle des composés aliphatiques à chaîne normale, leur position seule est différente : les courbes se trouvent plus près du visible.

Nous donnons les courbes d'absorption de l'acide diméthylheptylacétique (fig. 2, II), de la triéthylacétamide et diméthylheptylacétamide (fig. 2, III) à côté de la butyramide (mesurée par Mme Ramart-Lucas et Mme Grumez), de l'amide pivalique et la N-diéthyltriméthylacétamide (fig. 6, (1) et (2)).

La cause de cette absorption ne doit pas être cherchée dans

la présence d'un substituant hydrocarboné, qui n'a pas de couleur propre dans cette région du spectre. Il faut admettre que le groupe fonctionnel et les radicaux alcoyles exercent une influence mutuelle, qui se traduit par une différence d'absorption et par une modification dans le comportement chimique.

Préparation et purification des produits étudiés.

N'ayant pu obtenir le premier terme de la série, l'*acide pivalique*, à l'état suffisamment pur, nous avons préparé quelques dérivés.

N-diéthyltriméthylacétamide $(\text{CH}_3)_3\text{C}.\text{CON}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$

En faisant agir le chlorure de thionyle sur l'acide pivalique, on obtient facilement le chlorure de pivaloyle. L'action du chlorure de pivaloyle sur la diéthylamine nous a fourni l'amide disubstituée cherchée, en opérant de la façon suivante :

On dissout 45 g. de diéthylamine (régénérée de son chlorhydrate), dans 90 g. d'éther anhydre. On refroidit dans un mélange de glace et de sel, et on introduit goutte à goutte une solution de chlorure de pivaloyle (provenant de l'action du chlorure de thionyle sur 20 g. d'acide) dans 80 g. d'éther anhydre. Il se forme un précipité de chlorhydrate de diéthylamine, qu'on essore. On chasse l'éther ; le résidu est traité par une solution chaude de carbonate de potassium à 25 o. o. On épuise à l'éther, on sèche sur du sulfate de sodium anhydre et l'on distille. L'amide, qui est liquide, distille à 98° sous 22 mm.

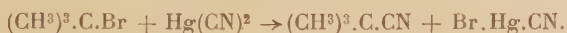
Pour préparer le *triméthylacetonitrile* $(\text{CH}_3)_3\text{C}.\text{CN}$, nous sommes partis de l'isopropylphénylcétone. Celle-ci sodée

par l'amidure de sodium au sein du benzène et méthylée à l'aide de l'iode de méthyle, d'après la méthode de Haller et Bauer ⁽¹⁾, nous conduit à la triméthylacétophénone qui distille à 219°-220° à la pression atmosphérique.

La triméthylacétophénone nous a fourni par coupure à l'amidure de sodium au sein du toluène anhydre, la *triméthylacétamide* ⁽²⁾. L'amide, recristallisée dans un mélange de benzène et d'éther de pétrole, fond à 145°.

L'amide, distillée sur de l'anhydride phosphorique à la pression ordinaire, laisse passer un liquide vers 97°-101°. Rectifié, ce produit distille à 104°-105° et se prend en masse rapidement, quand on l'abandonne dans la glace. C'est le triméthylacétonitrile, obtenu pour la première fois par Butlerow ⁽³⁾ qui utilisa la même méthode.

Nous avons essayé de préparer le même nitrile par l'action du cyanure mercurique sur le bromure de butyle tertiaire :



Butlerow ⁽⁴⁾ l'avait préparé par l'action du cyanure de mercure sur l'*iodure* de butyle tertiaire. En prenant le bromure au lieu de l'iode, nous n'avons pas obtenu le nitrile cherché.

Nous avons cherché de préparer un acide du groupe pivalique qui soit cristallisé. Nous avons préparé pour cela l'*acide diméthyl-n-heptylacétique*, mais nous avons dû constater, à notre regret, qu'il était liquide.

Nous avons préparé l'heptyldiméthylacétophénone, puis par action de l'amidure de sodium sur ce composé nous avons obtenu l'heptyldiméthylacétamide et par saponification, l'acide correspondant.

⁽¹⁾ HALLER, BAUER, *Ann. Chim. et Phys.* [8], 28 (1913), 373.

⁽²⁾ HALLER, BAUER, *Ann. Chim. et Phys.* [9], 1 (1914), 7.

⁽³⁾ *Ann. Chem.*, 173 (1874), 374.

⁽⁴⁾ *Ann. Chem.*, 165 (1873), 323.

(1,1-diméthyl-*n*-octyl)phénylcétone

ou diméthyl-*n*-heptylacétophénone, $C^{17}H^{26}O$ ou
$$\begin{array}{c} (CH^3)^2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ nC^7H^{15} \end{array} > C.CO.C^6H^5$$

Pour préparer cette cétone, nous avons sodé l'isopropylphénylcétone par l'amidure de sodium au sein du benzène anhydre et nous avons fait réagir ensuite le bromure de *n*-heptyle ⁽¹⁾.

On reprend par l'eau, on décante la couche benzénique, qu'on lave à l'acide chlorhydrique, puis avec une solution aqueuse de carbonate de sodium; on sèche sur du sulfate de sodium anhydre et on chasse le benzène. Le résidu distillé fournit trois fractions :

la 1^{re} distillant entre 85° sous 24 mm. et 108° sous 22 mm.

la 2^e distillant entre 108° sous 22 mm. et 116° sous 20 mm.

la 3^e distillant entre 116° et 192° sous 20 mm.

La troisième fraction rectifiée à nouveau fournit un produit passant entre 188° et 190° sous 24 mm., constitué par la diméthyl-*n*-heptylacétophénone cherchée. Elle se présente sous la forme d'un liquide huileux, assez visqueux, légèrement coloré en jaune. Le rendement de l'opération est faible. Les premières fractions sont constituées par les matières premières n'ayant pas réagi.

Analyse. — I. Subst., 0,1953 g.; CO_2 , 0,5888; H_2O , 0,1773; II. Subst., 0,2354 g.; CO_2 , 0,7100 g.; H_2O , 0,2291. Trouvé o/o : I. C, 83,23; H, 10,16; II. C, 82,26; H, 10,89. Calculé pour $C^{17}H^{26}O$: C, 82,86; H, 10,46.

Un deuxième essai, fait pour préparer la même cétone, a eu lieu au sein du toluène anhydre. Le bromure d'heptyle a été introduit à 100°, et pour parfaire la réaction nous avons chauffé à l'ébullition pendant 5 heures au bain de sable. Le

(1) HALLER, BAUER, *Ann. Chim. et Phys.* [8], 28 (1913), 373.

produit de la réaction, traité comme il a été dit plus haut, nous a fourni la cétone, avec un rendement de 71 o/o.

Nous avons caractérisé la cétone par son oxime et sa semicarbazone :

Oxime : $C^{17}H^{27}ON$:

L'oxime a été préparée en abandonnant, pendant une nuit, un mélange d'une molécule de cétone, 1,5 molécule de chlorhydrate d'hydroxylamine et 1,5 molécule d'acétate de potassium, en milieu hydroalcoolique. Il s'est formé un précipité cristallin, qui essoré et recristallisé dans l'alcool, fondait à 130°.

Analyse. — Subst., 0,1592 g.; CO_2 , 0,4537 g.; H_2O , 0,1525 g. Subst., 0,2564 g; V. (azote), 12,7 cm³ à 18°, *h.*, 756,6 mm. Hg à 18°5. Trouvé o/o : C, 77,73; H, 10,72; N, 5,65. Calculé pour $C^{17}H^{27}ON$: C, 78,09; H, 10,41; N, 5,36.

Semicarbazone : $C^{18}H^{29}ON^3$:

Un mélange de 4 g. de cétone, 2,5 g. de chlorhydrate de semicarbazide et 2,5 g. d'acétate de potassium, dissous dans l'alcool méthylique aqueux, a été chauffé pendant quelques heures au bain-marie. On laisse reposer une nuit et l'on additionne d'eau. Il se sépare une couche huileuse, qui bientôt cristallise. Ce produit essoré et recristallisé dans la ligroïne, fond à 59°. La semicarbazone se présente sous forme d'aiguilles fines, solubles dans l'alcool méthylique, éthylrique.

Analyse. — Subst., 0,1701 g; CO_2 , 0,4356 g.; H_2O , 0,1503 g. Subst., 0,1001 g; V (azote), 11,55 cm³ à 18°5, *h.*, 770,0 mm. Hg, à 17° Trouvé o/o : C, 69,86; H, 9,88; N, 13,37. Calculé pour $C^{18}H^{29}ON^3$: C, 71,23; H, 9,64; N, 13,85.

Nous donnons fig. 7 les courbes d'absorption de la diméthyl-*n*-heptylacétophénone dans l'hexane (1), dans l'alcool (2) et de la semicarbazone (3).

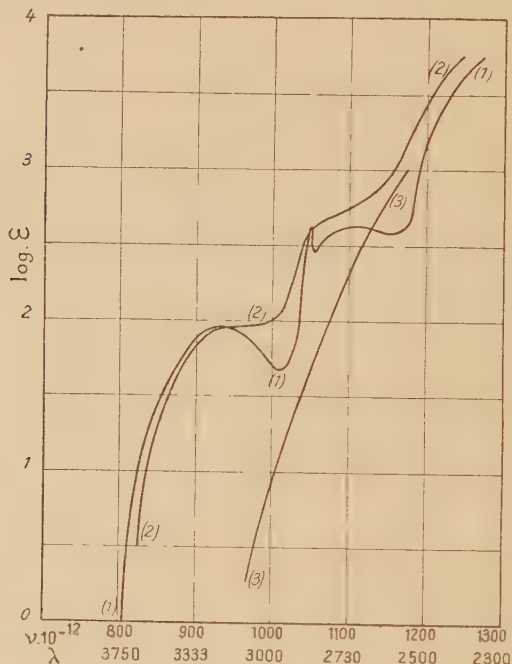
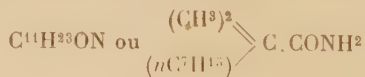


Fig. 7.

(1) diméthyl-*n*-heptylacétophénone dans hexane ; (2) diméthyl-*n*-heptylacétophénone dans alcool ; (3) sa semicarbazone dans alcool

2,2-diméthylnonanamide ou diméthyl-*n*-heptylacétamide



La diméthyl-*n*-heptylacétophénone, traitée par l'amidure de sodium (1), nous a fourni cette amide. On chauffe pendant

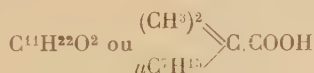
(1) A. HALLER, E. BAUER, *Ann Chim. et Phys.* [9], **1** (1914), 7.

7 heures au bain de sable un mélange de 450 g. de toluène anhydre, 24 g. d'amidure de sodium pulvérisé et 100 g. de diméthyl-*n*-heptylacétophénone. Après ce temps, on ajoute d'abord par petites portions un peu d'eau, pour détruire l'amidure qui n'a pas réagi, puis on verse encore une certaine quantité d'eau ; l'amide précipite à l'état cristallin. On essore et ensuite on décante le filtrat. Le toluène est lavé à l'eau, séché, puis distillé. Le résidu qui cristallise, nous fournit une nouvelle quantité d'amide.

L'amide, recristallisée dans la ligroïne, fond à 97°-98°. Elle se présente sous la forme de paillettes brillantes, solubles dans l'alcool, l'éther, la ligroïne chaude, etc. (voir fig. 2, III, p. 13, sa courbe d'absorption).

Analyse. — Subst., 0,1525 g. ; CO₂, 0,3988 g. ; H₂O, 0,1743 g. Subst. 0,2791 g. ; V (azote), 19,5 cm³ à 19°, h, 765,0 mm. Hg à 18°. Trouvé o/o : C, 71,32 ; H, 12,79 ; N, 8,41. Calculé pour C¹¹H²³ON : C, 71,35 ; H, 12,53 ; N, 7,56.

*2.2-diméthylnonanoïque ou acide diméthyl-*n*-heptylacétique*



L'amide décrite plus haut a été saponifiée au moyen de NO²H par la méthode de Bouveault, employée par Haller et Bauer⁽¹⁾ pour la saponification d'acétamides α -trisubstituées.

Le mode opératoire était le suivant :

Nous avons dissous 35 g. d'amide diméthyl-*n*-heptylacétique dans un grand excès d'acide sulfurique concentré. Dans cette solution, refroidie et maintenue constamment pendant la réaction aux environs de 0°, on introduit goutte à goutte à l'intérieur de la masse liquide, une solution très concentrée de 14,5 g. de nitrite de sodium. L'introduction du nitrite terminée, on laisse le mélange revenir à la température ambiante et on chauffe ensuite à 50° à 60°, jusqu'à

cessation du dégagement d'azote. Le produit est ensuite versé sur de l'eau, épuisé à l'éther, lavé avec un mélange de carbonate de sodium et de soude en solution dans l'eau. L'acide passe en solution aqueuse sous forme de sel de sodium. Cette solution, traitée par l'acide sulfurique et épuisée à l'éther, fournit l'acide cherché. Il est liquide et distille intégralement à 163° sous 21 mm. (voir sa courbe d'absorption, p. 13, fig. 2, II).

Analyse. — Subst. 0,2378 g.; CO_2 , 0,6176 g., H_2O , 0,2565 g. Trouvé o/o : C, 70,83; H, 12,07. Calculé pour $\text{C}^{11}\text{H}^{22}\text{O}^2$: C, 70,96; H., 12,46.

CHAPITRE III

I

ABSORPTION ET RÉACTIVITÉ CHIMIQUE DE QUELQUES AMINES.

Selon des prévisions formulées par Mme Ramart-Lucas⁽¹⁾, tous les termes d'une même série telle que $A.CH^2.CH^2.R$ ou bien $A.CH(CH^2.CH^2.R)^2$, où le chromophore introduit une même couleur et par suite possède un même état interne, doivent avoir, en ce qui regarde ce groupement chromophore, même réactivité, s'exprimant par d'égales vitesses de réaction (voir l'introduction).

Afin de soumettre cet énoncé au contrôle expérimental, nous avons étudié d'une part la vitesse de réaction de certaines amines primaires $R.(CH^2)^n.NH^2$ et $R^2.CH.NH^2$, quand on les condense avec un même éther-sel⁽²⁾, et d'autre part l'absorption de ces mêmes amines.

Dans la série des amines grasses, Menschutkin⁽³⁾ a mesuré la vitesse de condensation d'un certain nombre d'amines primaires avec le bromure d'allyle. Il observe que la vitesse de condensation des amines primaires $R.CH^2.NH^2$ (R est un radical alcoyle) est pratiquement la même, quel que soit R. Si au voisinage de la fonction se trouve un atome de carbone secondaire, la vitesse de condensation est moins grande que dans le cas précédent.

La difficulté qui se présentait était de trouver une réaction des amines, dont la vitesse fut facilement mesurable. Nous

⁽¹⁾ Mme RAMART-LUCAS, *C. R. Ac. Sc.*, **194** (1932), 726.

⁽²⁾ M. GRUNFELD, *C. R. A. Sc.*, **194** (1932), 893.

⁽³⁾ MENSCHUTKIN, *Ber. d. chem. Gesells.*, **30** (1897), 2775.

avons envisagé d'abord l'action de l'éther oxalique ⁽¹⁾, mais la réaction qui conduit à la formation d'une diamide oxalique est trop rapide, aussi bien en mélange avec des produits purs, qu'en effectuant la condensation en solution, même dans un solvant neutre et à 0°, pour permettre d'effectuer des mesures de vitesses de réaction.

Pour les mêmes raisons nous n'avons pas pu utiliser l'isocyanate de phényle, qui, avec les amines, donne des phénylurées.

Notre choix s'est fixé alors sur le malonate d'éthyle, qui réagissant sur les amines, fournit des diamides maloniques. Les auteurs ⁽²⁾, qui ont étudié cette réaction, signalent qu'elle n'est pas très rapide, en sorte qu'elle se prête facilement à des mesures de vitesses de réaction.

Ces mesures ont été effectuées de la façon suivante : nous avons mélangé 1 molécule d'amine avec 0,5 molécule (plus un léger excès) de malonate d'éthyle, nous avons ajouté du solvant (dans nos essais le solvant était de l'alcool absolu ou de l'éther de pétrole) afin d'avoir une concentration d'environ 0,3 N en amine. (La concentration en amine a varié dans tous nos essais de 0,302 N à 0,309 N et le malonate d'éthyle se trouvait dans chaque cas en excès d'environ 0,125 à 0,70/100 par rapport à l'amine). Dans des petites ampoules (même verre et même capacité d'environ 2 cm³), nous avons introduit 1 cm³ de mélange, soit 0,0003 molécule d'amine envi-

⁽¹⁾ HOFMANN, *Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie*, 1861, p. 494; 1862, p. 329; *Ber. d. Chem. Gesells.*, 3 (1870), 776; DUVILLIERS, BUISINE, *Ann. Chim. et Phys.*, [5], 23 (1881), 295; WALLACH, BÖRRINGER, *Ber. d. chem. Gesells.*, 7 (1874), 1783; HENRY, *C. R. Ac. Sc.*, 100, (1885), 946. WALLACH, WEST, *Ann. Chem.* 184 (1877), 59.

⁽²⁾ FREUND, *Ber. d. chem. Gesells.*, 17 (1884), 134; F. D. CHATTAWAY, F. A. MASON, *J. Chem. Soc. London*, 97 (1910), 339-345; F. D. CHATTAWAY, J. M. D. OLMSTEDT, *J. Chem. Soc. London*, 97 (1910), 938-941; *Act. Gesells. f. Anilinfabrikationen*, D. R. P. 408.716, *C. Z.*, 1925, I, 1806; J. V. BAKES, R. W. WEST, M. A. WHITELEY, *J. Chem. Soc. London*, 119 (1921), 369-379; R. W. WEST, *J. Chem. Soc. London*, 127 (1925), 748-753; K. G. NAIK, Y. N. BHAT, *Quarterly J. Indian Chem. Soc.*, 4 (1927), 525-530; *C. Z.*, 1928, I, p. 1759.

ron, et chauffé les ampoules scellées au bain-marie à la température d'ébullition de l'eau (nous avons tout d'abord titré par SO^4H^2 N/50 la quantité d'amine contenue dans 1 cm³ de solution).

Nous avons prélevé une ampoule toutes les trois heures, nous l'avons brisée dans une fiole conique (Erlenmeyer de 50 cm³), nous avons ajouté un peu d'alcool à 95°, de l'eau et une goutte d'acide rosolique comme indicateur. Nous avons dosé l'amine n'ayant pas réagi par SO^4H^2 à N/50. La précision du virage correspond à deux gouttes, donc à environ 0,1 cm³ de SO^4H^2 N/50 ou à 0,65 o/o d'amine, en prenant comme il a été dit, pour chaque essai, environ 0,0003 molécule d'amine. Dans chaque cas nous avons fait deux déterminations et nous avons pris la moyenne.

Les essais ont porté en premier lieu sur des amines primaires aliphatiques à chaînes normales, à poids moléculaires différents, avec le groupe NH^2 fixé sur un atome de carbone primaire : la *n*-amylamine, la *n*-octylamine et la *n*-dodécylamine ; puis sur l'amino-4-heptane, dans lequel le groupe NH^2 est fixé sur un atome de carbone secondaire ; ensuite sur des amines ayant le groupe NH^2 fixé sur un carbure cyclanique : la cyclohexylamine et l'*o*-méthylcyclohexylamine.

Les tableaux suivants, qui donnent les résultats de nos mesures sont disposés de la façon suivante. Dans la première colonne horizontale I se trouvent indiqués les temps en heures, dans la colonne II figure le nombre de centimètres cubes nécessaires pour neutraliser un cm³ de mélange, dans la colonne III est indiquée la proportion d'amine transformée.

TABLEAU IV

n-Amylamine dans l'alcool absolu.

Dosage préliminaire : 14,8 cm³ de SO^4H^2 N/50, correspondant à une concentration de 0,303 N en amine. L'excès de malonate d'éthyle est de 0,77 o/o.

I	3	6	9	12	15	18	21	24	27	30
II	14,3	13,7	13,35	12,8	12,5	12,25	12,0	11,75	11,5	11,4
III	3,37	7,43	9,79	13,51	15,54	17,23	19,89	20,60	22,29	22,97

TABLEAU V

n-Octylamine dans l'alcool absolu.

Dosage préliminaire : 15,4 cm³ de SO⁴H² N/50, correspondant à une concentration de 0,302 N en amine. L'excès de malonate d'éthyle est de 0,25 o/o.

I	3	6	9	12	15	18	21	24	27	30	33
II	14,7	14,25	13,7	13,5	13,15	12,65	12,35	12,1	12,0	11,6	11,55
III	4,54	7,46	11,04	12,23	14,61	17,85	19,80	21,42	22,08	24,67	25,00

TABLEAU VI

n-Dodécylamine dans l'alcool absolu.

Dosage préliminaire : 15,2 cm³ de SO⁴H² N/50, correspondant à une concentration de 0,305 N en amine. L'excès de malonate d'éthyle est de 0,51 o/o.

I	3	6	9	12	15	18	21	24	27	30
II	14,65	14,15	13,9	13,25	12,85	12,55	12,4	12,15	11,9	11,45
III	3,61	6,90	8,55	12,85	15,46	17,43	19,10	20,06	21,71	24,67

TABLEAU VII

Amino-4-heptane dans l'alcool absolu.

Dosage préliminaire : 15,3 cm³ de SO⁴H² N/50, correspondant à une concentration de 0,306 N en amine. L'excès de malonate d'éthyle est de 0,71 o/o.

I	3	6	9	12	15	18	21	24	27	30
II	15,25	14,9	15,05	14,8	14,7	14,4	14,3	14,1	14,0	13,9
III	0,32	2,61	1,63	3,27	3,92	5,88	6,53	7,84	8,49	9,15

TABLEAU VIII

Cyclohexylamine dans l'alcool absolu.

Dosage préliminaire : 15,2 cm³ de SO⁴H² N/50, correspondant à une concentration de 0,309 N en amine. L'excès de malonate d'éthyle est de 0,125 o/o.

I	6	9	12	15	18	21	24	27	30
II	15,0	15,0	14,8	14,35	14,4	14,25	14,45	14,2	13,8
III	1,63	1,63	2,95	5,90	5,57	6,55	5,24	6,88	9,50

TABLEAU IX

Orthométhylcyclohexylamine dans l'alcool absolu.

Dosage préliminaire : 15,35 cm³ de SO⁴H² N/50, correspondant à une concentration de 0,307 N en amine. L'excès de malonate d'éthyle est de 0,27 o/o.

I	3	6	9	12	15	18	21	24	27	30	33
II	15,25	15,15	14,9	14,85	14,6	14,6	14,5	14,4	14,25	13,8	13,7
III	0,65	1,30	2,91	3,25	4,88	4,88	5,53	6,18	7,16	10,09	10,74

TABLEAU X

n-Octylamine dans l'éther de pétrole.

Dosage préliminaire : 15,45 cm³ de SO⁴H² N/50 correspondant à une concentration de 0,308 N en amine. L'excès de malonate d'éthyle est de — 0,21 o/o.

I	6	12	18	24	30	33
II	14,0	13,3	11,8	10,95	9,8	8,7 (?)
III	9,37	13,90	23,61	29,00	35,30	43,67 (?)

TABLEAU XI

Orthométhylcyclohexylamine dans l'éther de pétrole.

Dosage préliminaire : 16,05 cm³ SO⁴H² N/50, correspondant à une concentration de 0,321 N en amine. L'excès de malonate d'éthyle est de 0,49 o/o.

I	6	12	18	24	30
II	15,0	14,3	13,75	13,35	13,0
III	6,54	10,90	14,33	16,82	19,00

On constate que les trois premières amines étudiées ont sensiblement la même vitesse de réaction, il en est de même pour les trois dernières (1).

La vitesse de réaction du premier groupe est de beaucoup plus grande (24 o/o environ en 30 heures) que celle du deuxième (9,5 o/o environ en 30 heures).

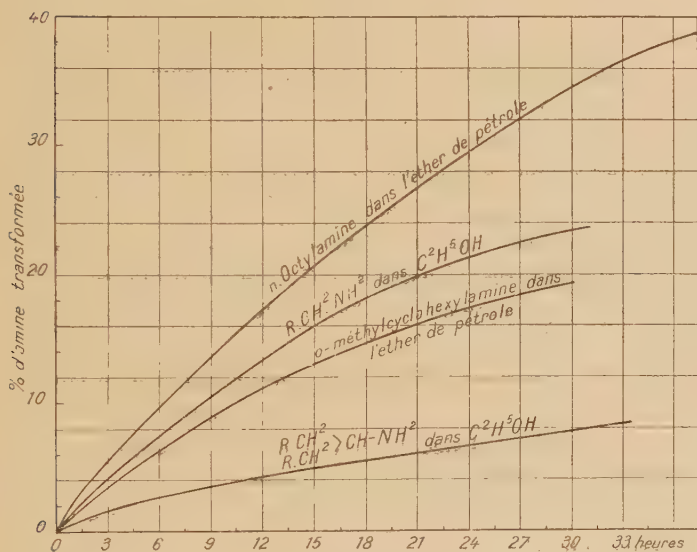


Fig. 8.

Les courbes données ci-dessus illustrent encore mieux ces conclusions (fig. 8).

Dans l'éther de pétrole le phénomène garde la même allure. Nous n'avons étudié qu'un seul terme de chacune des

(1) GRUNFELD, *C. R. Ac, Sc*, 194 (1932), 893.

séries $A.CH^2.CH^2.R$ et $A.CH.(CH^2.CH^2.R)^2$. Dans la première série la vitesse de réaction est nettement supérieure à celle correspondant à la seconde série. Mais on constate aussi, que dans les deux séries la vitesse de réaction est de beaucoup supérieure quand on opère dans l'éther de pétrole (mélange d'hydrocarbures saturés, solvant neutre) que si l'on emploie l'alcool comme solvant (voir courbes plus haut).

Si nous comparons maintenant ces résultats avec ceux obtenus dans l'étude de l'absorption des mêmes amines, nous voyons que tout se trouve conforme aux prévisions formulées au début de ce chapitre

En effet, toutes les amines primaires, ayant un atome de carbone primaire au voisinage de la fonction, ont la même vitesse de condensation avec l'éther malonique (dans l'alcool) (et de même d'après Menshutkin ⁽¹⁾ avec le bromure d'allyle) et aussi la même courbe d'absorption dans l'ultraviolet moyen ⁽²⁾ (dans l'alcool).

Les bases, ayant un atome de carbone secondaire au voisinage de la fonction, ont entre elles la même vitesse de condensation, dans l'alcool, avec l'éther malonique, et la même courbe d'absorption (dans l'alcool).

Vitesses et absorption sont différentes d'un groupe à l'autre (dans l'alcool).

Le changement de solvant (mesures de réactivité dans l'éther de pétrole et mesures d'absorption dans l'hexane) a pour effet un changement, aussi bien dans la vitesse de condensation que dans l'absorption. Dans l'éther de pétrole les deux bases ont des vitesses de réaction plus élevées, mais (comme pour les condensations en milieu alcoolique) ces deux amines qui appartiennent à deux séries différentes ont une réactivité différente.

⁽¹⁾ MENSCHUTKIN, *Ber. d. chem. Gesells.*, **30** (1897), 2775.

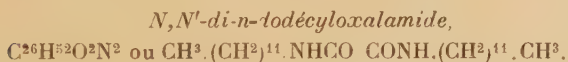
⁽²⁾ Voir chapitre I, aux amines.

L'absorption subit aussi une modification quand on change de solvant. Quand l'on passe de l'alcool à l'hexane, toutes les courbes d'absorption se trouvent déplacées vers le visible ; les bases sont donc plus absorbantes dans l'hexane que dans l'alcool. Seulement ici on ne constate plus de différence entre les groupes, et si toutefois elles existent, elles doivent être très petites.

II

ETUDE CHIMIQUE DES PRODUITS DE CONDENSATION

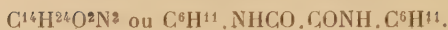
L'étude des vitesses de réaction des amines nous a conduit à essayer successivement l'action de l'oxalate d'éthyle, de l'isocyanate de phényle et de l'éther malonique sur les bases que nous possédions. Ces trois réactifs se condensent avec les bases pour donner respectivement des diamides oxaliques, des phénylurées et des diamides maloniques. Les produits de condensation de ces réactifs avec nos bases n'étaient pas encore décrits jusqu'ici.



On l'obtient par l'action d'une molécule d'oxalate d'éthyle sur deux molécules de *n*-dodécylamine. Le mélange des deux substances mises en contact, en absence de solvant, s'échauffe, et il se produit une prise en masse cristalline.

Le produit cristallisé est neutre, insoluble dans l'alcool méthylique et éthylique, dans l'éther, la ligroïne, l'eau. Il est soluble dans le chloroforme à froid et le benzène à chaud. Cristallisé dans le benzène et l'éther sulfurique, il fond à 120°-121°.

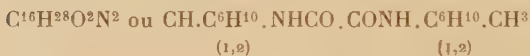
Analyse. — Subst. 0,1908 g. ; CO², 0,5121 g. ; H²O, 0,2089 g. Subst., 0,2329 g. ; V. (azote), 13,7 cm³ à 18°, *h*, 752,5 mm. Hg à 20°. Trouvé o/o : C, 73,20 ; H, 12,25 ; N, 6,67. Calculé pour C²⁶H⁵²O²N² : C, 73,51 ; H, 12,35 ; N, 6,59.

N,N'-dicyclohexyloxalamide,

On l'obtient d'une manière analogue à la précédente, en faisant agir l'éther oxalique sur la cyclohexylamine. La réaction est plus lente, l'élévation de température plus faible, et on doit chauffer très peu de temps au bain-marie pour terminer la réaction.

Cristallisée dans le benzène et l'éther elle fond à 273° (bloc Maquenne).

Analyse. — Subst., 0,0793 g.; V. (azote), 7,6 cm³ à 13°, h, 766,9 mm. Hg à 15°5. Trouvé o/o : N, 11,34. Calculé pour C¹⁴H²⁴ O²N² : N, 11,11.

N,N'-di(o-méthylcyclohexyl)oxalamide,

On l'obtient comme la précédente, par l'action de l'orthométhylcyclohexylamine sur l'oxalate d'éthyle. Précipitée de sa solution benzénique par l'éther sulfurique, elle fond à 265° (bloc Maquenne).

Analyse. — Subst., 0,0966 g.; CO², 0,2449 g.; H²O, 0,0916 g. Subst. 0,0723 g.; V. (azote), 6,4 cm³ à 15°, h, 764,8 mm. Hg à 15°5. Trouvé o/o : C, 69,14; H, 10,61; N, 10,35. Calculé pour C¹⁶H²⁸O²N² : C, 68,52; H, 10,07; N, 10,00.

N-n-dodécyl-N'-phénylurée,

S'obtient par l'action directe d'une molécule d'isocyanate de phényle sur une molécule de *n*-dodécylamine. Lorsque l'on mélange les substances il se produit un vif dégagement de chaleur suivi d'une prise en masse. Le produit de la réaction est insoluble dans l'éther, l'éther de pétrole. Il est soluble dans le benzène à chaud.

Cristallisé dans le benzène et lavé à l'éther il fond à 84°-85°.

Analyse. — Subst., 0,1688 g.; CO₂, 0,4629 g.; H₂O, 0,1634 g. Subst., 0,2197 g.; V (azote), 18 cm³ à 14°5; *h*, 756,6 mm. Hg, à 18°5. Trouvé o/o : C, 74,79; H, 10,83; N, 9,49. Calculé pour C¹⁹H³²ON² : C, 74,29; H, 10,61; N, 9,21.

N, N'-di-n-octylmalonamide,



On l'obtient par l'action d'une molécule d'éther malonique sur deux molécules de *n*-octylamine, en chauffant peu de temps au bain-marie les deux substances en contact.

Le produit, précipité de sa solution benzénique par addition d'éther, fond à 126° (voir sa courbe d'absorption fig. 6 (4)).

Analyse. — Subst., 0,2150 g.; V. (azote), 15,6 cm³ à 15°, *h*, 769,2 mm. Hg à 18°. Trouvé o/o : N, 8,54. Calculé pour C¹⁹H³²N²O² : N, 8,58.

N, N'-di-n-dodécylmalonamide,



On la prépare comme l'amide précédente, par l'action de l'éther malonique sur la *n*-dodécylamine. Le produit de la réaction, cristallisé dans le benzène, fond à 127°.

Analyse. — Subst. 0,0734 g.; CO₂, 0,1975 g.; H₂O, 0,0826 g. Subst., 0,0863 g.; V (azote), 4,9 cm³ à 15°, *h*, 763,6 mm., à 17°, Trouvé o/o : C, 73,39; H, 12,59; N, 6,67. Calculé pour C²⁷H⁵⁴O²N² : C, 73,89; H, 12,41; N, 6,38.

J. V. Bakes, R. W. West et M. A. Whiteley ⁽¹⁾, ainsi que R. W. West ⁽²⁾, qui ont préparé des composés similaires,

⁽¹⁾ *J. Chem. Soc. London*, **119** (1921), 359-379.

⁽²⁾ *J. Chem. Soc. London*, **427** (1925), 748-53.

chauffent le mélange des produits en quantité théorique en tube scellé à 120°-130° pendant 6 heures. Cette durée de chauffage nous semble inutile pour la préparation de ces substances.

N, N'-bis (di-n-propylméthyl)malonamide,



Cette amide s'obtient en chauffant en tube scellé à 170°, au four électrique pendant trois heures, un mélange d'une molécule d'éther malonique et de deux molécules d'amino-4-heptane. Par refroidissement il se produit une prise en masse. Cristallisée dans l'éther de pétrole, l'amide fond à 147°.

Analyse. — Subst., 0,1628 g.; V (azote), 13,8 cm³ à 13°, h, 762,9 mm. Hg à 12°5. Trouvé o/o : N, 9,98. Calculé pour C¹⁷H³⁴O²N² : N, 9,39.

N, N'-dicyclohexylmalonamide,



On obtient cette amide en procédant d'une manière semblable à la précédente, en faisant agir le malonate d'éthyle sur la cyclohexylamine. Cristallisée dans le benzène et l'éther de pétrole, elle fond à 167°5 (bloc Maquenne).

Analyse. — Subst., 0,1588 g.; V (azote), 14,25 cm³ à 14°4, h, 763,0 mm. à 12°. Trouvé o/o : N, 10,50. Calculé pour C¹⁸H²⁶O²N² : N, 10,52.

N, N'-di(orthométhylcyclohexyl)malonamide,



On obtient cette amide, comme les précédentes, par l'action de l'éther malonique sur l'orthométhylcyclohexylamine.

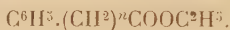
Cristallisée dans le benzène et l'éther de pétrole elle fond à $210^{\circ}5$ (bloc Maquenne) (voir sa courbe d'absorption fig. 6 (5); les petites bandes proviennent de la présence de traces de produit aromatique).

Analyse. — Subst. 0,1482 g.; V (azote), 11,9 cm³ à 12°, h, 763,8 mm. à 13°. Trouvé 0/0 ; N, 9,51. Calculé pour C¹⁷H³⁰O²N² : N, 9,52.

CHAPITRE IV

I

ABSORPTION ET RÉACTIVITÉ DE QUELQUES ÉTHERS



Nous avons effectué des mesures de vitesses de condensation des éthers de la série $\text{C}^6\text{H}^5 \cdot (\text{CH}^2)^n \text{COOC}^2\text{H}^5$ (ou $n = 1, 2, 3, 4$) avec la *n*-dodécylamine. Nous nous sommes servis de la même méthode, mise au point pour l'étude de la vitesse de réaction des amines (voir chapitre III).

La condensation conduit aux *N-n*-dodécylamides correspondantes aux éthers-sels.

L'absorption de ces éthers-sels a été déjà mesurée antérieurement par Mme Ramart-Lucas et M. Hoch⁽¹⁾.

Avant d'effectuer les mesures de réactivité nous avons fait quelques essais préliminaires de condensation dans des conditions différentes, pour en tirer quelques indications sur la marche de la réaction. Nous avons condensé les éthers benzoïque, phénylacétique, phénylpropionique, phénylbutyrique et phénylvalérianique avec la *n*-dodécylamine, en absence de solvant et en tube scellé. Nous avons constaté que la réaction se faisait très lentement et à haute température (voir plus loin, préparations) et que les rendements étaient loin d'être les mêmes pour tous les éthers-sels que nous avons employés. L'éther benzoïque fournit le moins bon rendement et l'éther phénylacétique le meilleur.

Les mesures de vitesse de réaction des éthers-sels ont été faites dans l'alcool absolu (L'approximation du dosage est

(1) *Ann. Chim.* [10], 17 (1932), 223.

de 0,65 o/o en amine, voir chapitre III). Les résultats ont été consignés dans les tableaux suivants :

Benzoate d'éthyle dans l'alcool absolu.

Les mesures poursuivies pendant 84 heures à la température d'ébullition de l'eau, en solution 0,3 N nous montrent, que dans les conditions de l'expérience, aucune condensation n'a lieu.

TABLEAU XII

Phénylacétate d'éthyle dans l'alcool absolu.

Dosage préliminaire : 14,30 cm³ de SO⁴H² N/50, correspondant à une concentration de 0,285 N en amine. L'excès en éther-sel est de 0,47 o/o.

I	6	12	21	30	39	48	57	66	75	84
II	14,2	14,2	14,1	14,0	13,8	13,6	13,4	13,4	13,3	13,25
III	0,70	0,70	1,40	2,10	3,50	4,90	6,30	6,30	7,00	7,85

TABLEAU XIII

Phénylpropionate d'éthyle dans l'alcool absolu.

Dosage préliminaire : 14,35 cm³ de SO⁴H² N/50, correspondant à une concentration de 0,287 N en amine. L'excès d'éther-sel est de — 0,58 o/o.

I	9	18	27	36	45	54	63	72	81	90
II	14,20	14,15	14,15	13,95	13,95	13,8	13,75	13,7	13,6	13,65
III	1,04	1,39	1,39	2,78	2,78	3,83	4,18	4,53	5,23	4,87

TABLEAU XIV

Phénylbutyrate d'éthyle dans l'alcool absolu.

Dosage préliminaire : 14,4 cm³ de SO⁴H² N/50, correspondant à une concentration de 0,288 N en amine. L'excès d'éther-sel est de 0,03 o/o.

I	9	18	27	36	45	54	63	72	81	90
II	14,15	14,10	14,10	13,95	14,05	13,85	13,7	13,85	13,75	13,75
III	1,73	2,08	2,08	3,12	2,34	3,81	4,85	3,81	4,50	4,50

L'examen de ces tableaux nous permet de constater que l'éther phénylacétique possède la plus grande vitesse pour la réaction considérée, l'éther benzoïque ne réagit pratiquement pas, dans les conditions de l'expérience; et les deux autres termes supérieurs ont pratiquement la même réactivité (ceci étant en accord avec les résultats qualitatifs des essais préliminaires).

Ces résultats concordent avec ceux des mesures d'absorption; ils vérifient, cette fois encore, les prévisions formulées au début du chapitre III. D'après Mme Ramart-Lucas et M. Hoch ⁽¹⁾ les absorptions des éthers de la série C⁶H⁵·(CH²)ⁿ.COOC²H⁵ sont différentes pour les termes pour lesquelles $n = 0$, $n = 1$ et $n = 2$. A partir de $n = 2$, tous les termes homologues ont la même absorption.

⁽¹⁾ *Loc. cit.*

II

ÉTUDE CHIMIQUE DES PRODUITS DE CONDENSATION

La condensation des éthers-sels de la série $C^6H^5.(CH^2)^n.COOC^2H^5$ (où $n = 1, 2, 3$ et 4) avec la n -dodécylamine, conduit aux amides N -substituées suivantes, qui n'ont pas été décrites jusqu'ici :

N-n-dodécylbenzamide $C^{19}H^{31}ON$ ou $C^6H^5.CONH.(CH^2)^{11}.CH^3$.

En chauffant en tube scellé des quantités équimoléculaires de benzoate d'éthyle et d'amine n -dodécylique pendant 8 heures au four électrique à 250^0 , il se produit après refroidissement une prise en masse. Le produit brut ainsi obtenu fond à 63^0 . Recristallisé dans l'éther de pétrole, il fond alors à 68^0 . Le rendement de l'opération est de 40 à 50 o/o (Voir sa courbe d'absorption en solution alcoolique, fig. 9, (1)).

Analyse. — Subst., 0,3247 g.; V (azote), 13,0 cm^3 à 16^05 , h , 759,7 mm. Hg à 17^0 . Trouvé o/o : N, 4,62. Calculé pour $C^{19}H^{31}ON$: N, 4,84.

N-n-dodécyl- α -phénylacétamide,

$C^{20}H^{33}ON$ ou $C^6H^5.CH^2.CONH.(CH^2)^{11}.CH^3$.

Comme pour l'amide précédente, nous avons chauffé en tube scellé pendant 8 heures au four électrique à 250^0 , des quantités équimoléculaires d'éther phénylacétique et d'amine n -dodécylique. Le produit brut pris en masse fondait à 71^0 , et après recristallisation dans le benzène et l'éther de pétrole, il fondait à 78^0 . Le rendement est très bon (80 à 85 o/o) (Voir sa courbe d'absorption en solution alcoolique, fig. 9 (2)).

Analyse. — Subst., 0,3171 g.; V (azote), 13,4 cm^3 à 17^0 , h , 751,0 mm^3 Hg à 22^0 . Trouvé o/o : N, 4,80. Calculé pour $C^{20}H^{33}ON$: N, 4,62.

N-n-dodécyl-β-phénylpropionamide,
 $C^{21}H^{35}ON$ ou $C^6H^5 \cdot CH^2 \cdot CH^2 \cdot CONH \cdot (CH^2)^{11} \cdot CH^3$.

Par la même méthode que pour les amides citées précédemment nous avons condensé l'éther β-phénylpropionique

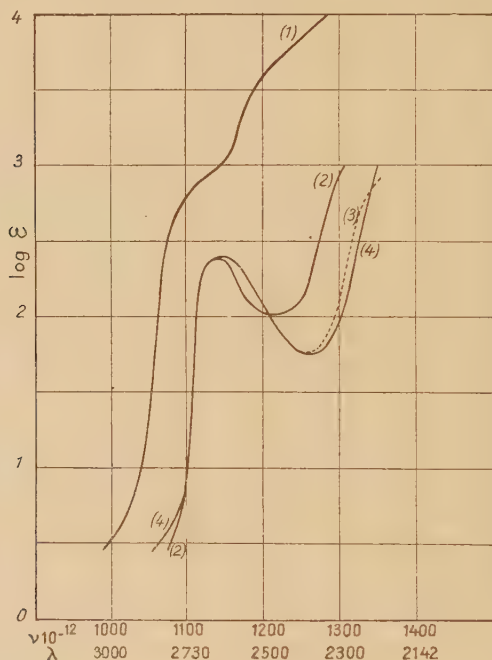


Fig. 9.

(1) *N*-dodécylbenzamide ; (2) *N*-dodécylphénylacétamide ; (3) *N*-dodécylphénylpropionamide ; (4) *N*-dodécylphénylbutyramide ; (4) *N* dodécylphénylvaléramide (dans l'alcool).

avec l'amine *n*-dodécylique. Le produit recristallisé dans l'éther de pétrole, fond à 61° (Voir sa courbe d'absorption, fig. 9 (3)).

Analyse. — Subst. 0,3350 g. ; V (azote), 13,3 cm³ à 16°, *h*, 759,4 mm. Hg à 15°5. Trouvé o/o : N, 4,59. Calculé pour $C^{21}H^{35}ON$: N, 4,41.

N-n-dodécyl-γ-phénylbutyramide,

Comme pour les amides précédentes nous avons condensé l'éther γ-phénylbutyrique avec l'amine *n*-dodécylique. Le produit recristallisé dans l'éther de pétrole fond à 58° (voir sa courbe d'absorption, fig. 9 (4)).

Analyse. — Subst., 0,2943 g. ; V (azote), 10,9 cm³ à 18°, *h*, 756,7 mm. Hg à 18°. Trouvé o/o : N, 4,23. Calculé pour C²²H³⁷ON : N, 4,23.

N-n-dodécyl-δ-phénylvaléramide,

Comme pour les amides précédentes, nous avons condensé l'éther δ-phénylvalérianique avec l'amine dodécylique. Le produit cristallisé dans l'éther de pétrole, fond à 54° (voir sa courbe d'absorption, fig. 9 (4)).

Analyse. — Subst., 0,3750 g. ; V (azote), 13,4 cm³ à 16°,5, *h*, 752,1 mm. Hg à 20°5. Trouvé o/o : N, 4,07. Calculé pour C²³H³⁹ON : N, 4,05.

CONCLUSIONS

Les résultats de nos recherches peuvent être résumés ainsi :

Dans le premier chapitre nous avons exposé les résultats de nos mesures sur l'absorption dans des séries homologues. Nous avons montré que tous les acides aliphatiques saturés normaux ont la même absorption à partir du troisième terme (dans la région spectrale comprise entre 2 600 et 2 100 Å).

Nous en avons déduit que les groupes CH^2 et CH^3 sont transparents dans la région considérée ($\lambda \geq 2\,100\text{ Å}$).

Dans l'étude de l'absorption des nitriles et amines saturées aliphatiques nous avons retrouvé ce résultat.

Dans la série des diacides aliphatiques, les mesures faites sur des substances obtenues par synthèse ont confirmé les conclusions antérieures de Mme Ramart-Lucas et M. F. Salmon-Legagneur.

L'étude des dérivés des acides trialcoylacétiques nous a montré que ces produits sont plus absorbants que les dérivés des acides non substitués en α . Nous avons expliqué ceci par une influence mutuelle entre le chromophore et les radicaux alcoyles.

Les mesures des vitesses de condensation des amines $\text{R}.\text{CH}^2.\text{CH}^2.\text{NH}^2$ et $(\text{R}.\text{CH}^2)^2.\text{CH}.\text{NH}^2$ avec l'éther malonique nous ont montré que ces deux séries réagissent d'une façon différente : la vitesse est plus grande dans la première série que dans la seconde. Nous avons étudié l'influence des solvants sur la vitesse de cette réaction.

Nous avons mesuré aussi la vitesse de condensation des

éthers de la série $C^6H^5.(CH^2)^n.COOC^2H^5$ avec l'amine *n*-dodécylique. Nous avons constaté que les vitesses sont différentes pour les termes où $n = 0, 1$ et 2 . A partir de $n = 2$ les vitesses sont les mêmes.

En rapprochant les résultats des mesures de vitesses de réaction de ceux des mesures d'absorption, on observe un parallélisme dans leurs variations.

Au cours de notre travail nous avons préparé les composés suivants, qui, à notre connaissance, n'étaient pas signalés :

- 1) diméthyl-*n*-heptylacétophénone $\begin{matrix} (CH^3)^2 \\ nC^7H^{15} \end{matrix} \gg C.CO.C^6H^5$,
- 2) son oxime,
- 3) sa semicarbazone,
- 4) acide diméthyl-*n*-heptylacétique $\begin{matrix} (CH^3)^2 \\ nC^7H^{15} \end{matrix} \gg C.CO.OH$,
- 5) diméthyl-*n*-heptylacétamide
- 6) tétradécandioate de benzyle
 $C^6H^5.CH^2.CO^2.(CH^2)^{12}.CO^2CH^2.C^6H^5$,
- 7) N,N'-di-*n*-dodécyloxalamide
 $CH^3.(CH^2)^{11}.NHCO.CONH.(CH^2)^{11}.CH^3$,
- 8) N,N'-dicyclohexyloxalamide
 $C^6H^{11}.NHCO.CONH.C^6H^{11}$,
- 9) N,N'-di (orthométhylcyclohexyl) oxalamide
 $CH^3.C^6H^{10}.NHCO.CONH.C^6H^{10}.CH^3$,
(1,2) (1,2)
- 10) N-*n*-dodécyl-N'-phénylurée
 $C^6H^5.NH.CO.NH.(CH^2)^{11}.CH^3$,
- 11) N,N'-di-*n*-octylmalonamide
 $GH^3.(CH^2)^7.NHCO.CH^2.CONH.(CH^2)^7.CH^3$,
- 12) N,N'-di-*n*-dodécylmalonamide
 $CH^3.(CH^2)^{11}.NHCO.CH^2.CONH.(CH^2)^{11}.CH^3$,
- 13) N,N'-bis (di-*n*-propylméthyl) malonamide
 $(nC^3H^7)^2.CH.NHCO.CH^2.CONH.CH.(nC^3H^7)^2$,

14) N,N'-dicyclohexylmalonamide



15) N,N'-di (orthométhylcyclohexyl) malonamide



16) N-*n*-dodécylbenzamide $\text{C}^6\text{H}^5 \cdot \text{CONH} \cdot (\text{CH}^2)^{11} \cdot \text{CH}^3$,

17) N-*n*-dodécyl- α -phénylacétamide



18) N-*n*-dodécyl- β -phénylpropionamide



19) N-*n*-dodécyl- γ -phénylbutyramide



20) N-*n*-dodécyl- δ -phénylvaléramide



DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Piézoélectricité.

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 4^{er} juin 1933.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

CH. MAURAIN.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Pour le Recteur de l'Académie de Paris,

L'Inspecteur de l'Académie,

J. PERRON.

